

CLAUDIA REGINA XAVIER

ESTUDO DO ENCAPSULAMENTO DE
METALOPORFIRINAS NA ZEÓLITA NaY.
CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS E ESTUDO
DA ATIVIDADE CATALÍTICA.

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná para obtenção do grau de Mestre em Química – área de concentração Química Inorgânica

ORIENTADORA
Doutora Shirley Nakagaki
Universidade Federal do Paraná
Setor de Ciências Exatas
Departamento de Química

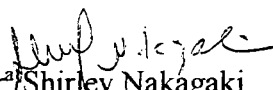
CURITIBA
1998

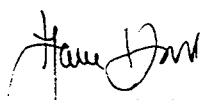


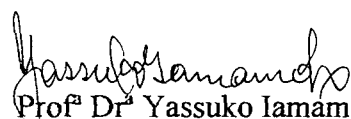
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
COORDENAÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO


Ata da quinta Sessão Pública de
Defesa de Dissertação de Mestrado
do Curso de Pós-Graduação em
Química da Universidade Federal do
Paraná, realizada em 19/05/98.

Aos dezoito dias do mês de maio do ano de um mil novecentos e noventa e oito, às nove horas, na sala PQ13 do Departamento de Química da UFPR, foi realizada a sessão pública de defesa de Dissertação de Mestrado da aluna Claudia Regina Xavier. Estavam presentes, além da candidata, a Sr^a. Coordenadora do Curso de Pós Graduação em Química da Universidade Federal do Paraná Prof^a Dr^a Sueli Maria Drechsel Erthal, e também os membros da Comissão Examinadora, a Sr^a Presidente Prof^a Dr^a Shirley Nakagaki, Prof^a Dr^a Yassuko Iamamoto e Prof^a Dr^a Izaura Hiroko Kuwabara. Após apresentação do trabalho da candidata, intitulado **"Estudo do Encapsulamento de Metaloporfirinas na Zeólita NaY. Caracterização dos Produtos e Estudo da Atividade Catalítica"**, a mesma foi argüida pela Comissão. A seguir a Comissão se reuniu em local reservado e decidiu, por unanimidade, pela aprovação da candidata, condicionada a alterações na tese sugeridas pela mesma. O resultado foi, então, comunicado à candidata e aos presentes na sessão pública. A seguir a Coordenadora declarou encerrada a sessão da qual eu, Marcelino Câmara, Secretário do Curso de Pós-Graduação em Química da UFPR, lavrei a presente Ata que, depois de aprovada será assinada por mim, pela Presidente, e pelos demais membros da Comissão Examinadora.


Prof^a Dr^a Shirley Nakagaki
Presidente
Dept^o de Química - UFPR


Prof^a Dr^a Izaura Hiroko Kuwabara
Dept^o de Química - UFPR

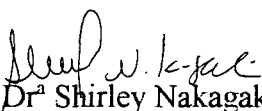

Prof^a Dr^a Yassuko Iamamoto
Dept^o de Química - USP Ribeirão Preto



Marcelino Câmara
Secretário PGDQ/UFPR

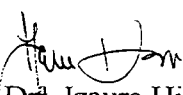
PARECER

Nós, abaixo assinados, membros da Comissão Examinadora da defesa de Dissertação de Mestrado da aluna Claudia Regina Xavier, avaliamos o trabalho intitulado "**Estudo do Encapsulamento de Metaloporfirinas na Zeólita NaY. Caracterização dos Produtos e Estudo da Atividade Catalítica**", cuja defesa pública foi realizada no dia 19 de maio de 1998. Após avaliação decidimos pela **aprovação** da candidata com **conceito A**.

Curitiba, 19 de maio de 1998.


Profª Drª Shirley Nakagaki
Presidente
Deptº de Química - UFPR


Profª Drª Yassuko Yamamoto
Deptº de Química - USP Ribeirão Preto


Profª Drª Izaura Hiroko Kuwabara
Deptº de Química - UFPR

Aos meus pais

Carlos (in memorian) e Celestina

aos meus irmãos

Lilian, Eliane, Paulo e Carlos

ao meu marido

João Célio e

a meus enteados

Diego e Daniela

dedico esta tese.

AGRADECIMENTOS

Minha imensa gratidão:

A Deus pela vida e presença constante em todos os momentos.

Aos meus pais Celestina e Carlos (in memorian), a e meus sogros Lucia e Antônio pelo carinho, amor, dedicação, confiança e apoio prestados.

Aos meus queridos irmãos, cunhados, cunhadas e meus maravilhosos sobrinhos.

Ao meu extraordinário esposo João Célio pela paciência, dedicação, compreensão, apoio, incentivo, carinho e seu grande e inestimável amor.

Aos meus brilhantes enteados Diego e Daniela que tornaram meus dias repleto de conquistas e diversão.

À minhas estimadas amigas Carla, Angelita, Elisa, Claudinéia, Marli e Cibele pela atenção, dedicação e sincera amizade.

Aos meus colegas da Universidade Paula, Joseane, Melissa, Patrícia, Jeane, Elisete, Adriana, Orlando, Alexandre, Ronaldo, André, Maurício, Geraldo, Jonas, Luiz Carlos, Alex , Davi e todos aqueles que compartilharam comigo o espaço da Sala de Estudos.

Aos colegas Angelita M. Machado e Alcely J. Wosniak pelo apoio técnico, pela dedicação e amizade.

Ao querido técnico Juny N. Marquês pelo apoio técnico, incentivo, amizade e carinho.

À Prof^a. Dra. Shirley Nakagaki pelo brilhantismo de idéias, paciência, dedicação, apoio, incentivo e críticas que despertaram em mim profunda admiração e respeito.

Ao Prof. Antônio S. Mangrich do LABEPR- UFPR, a todos aqueles que lá trabalham, pela aquisição e análise dos dados de RPE que possibilitaram o desenvolvimento de parte deste trabalho.

Aos Srs. Osnildo e Elizeu do LAC/COPEL – UFPR, pela realização das análises de EAA e AQ.

Ao Maurício P. Cantão do LAC/COPEL- UFPR, pela realização das análises iniciais de TG e todas as MEV.

Às Sras. Daura, Regina e Rose do CME – UFPR pela metalização, revelação e análise de micrografias.

Ao Prof. Ireno Denicoló do GORXI - UFPR pela análise dos dados de DRX e ao técnico Elias pela aquisição destes.

Ao Prof. Lauro T. Kubota do IQM – UNICAMP pelo trabalho eletroquímico realizado com alguns dos nossos compostos.

Aos Srs. Rogério e Angelo da UFPR pela realização de análises de FTIR.

Ao Prof. Fernando Wypych da UFPR, pela aquisição, análise e discussão dos dados das medidas de AT (TG e CDV).

Aos colegas Alcely J. Wosniak e André R. Ramos, pela realização dos testes de atividade catalítica e análise dos produtos de reação.

À Prof^a. Sônia C. de Menezes do CENPES – PETROBRAS pelo gentil fornecimento da zeólita NaY com a qual foi possível realizar este trabalho.

Aos professores do Departamento de Química da UFPR que contribuíram para a minha formação e realização deste trabalho, em especial aos professores Carlos Cunha, Jaisa Soares, Fábio Nunes, Sueli Erthal e Flávio Matsumoto.

Às agências de fomento CAPES e CNPq/ PIBIC-UFPR pelo fornecimento de bolsa e apoio financeiro ao projeto de pesquisa.

SUMÁRIO

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xii
LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	xv
LISTA DE TABELAS.....	xx
RESUMO.....	xxii
ABSTRACT.....	xxiv
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 PORFIRINAS.....	2
1.1.1 Definição, Síntese e Propriedades.....	2
1.1.2 Utilização de Metaloporfirinas como catalisadores.....	11
1.1.3 Imobilização de Metaloporfirinas.....	19
1.2 ZEÓLITAS.....	21
1.2.1 Definição e Propriedades.....	21
1.2.2 Imobilização de Metalocomplexos em Zeólitas.....	26
2 OBJETIVOS	33
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
3.1 REAGENTES E SOLVENTES EMPREGADOS.....	37
3.1.1 Tratamento dos reagentes e solventes.....	37
3.1.1.1 Tratamento de diclorometano.....	37
3.1.1.2 Tratamento de pirrol.....	38
3.1.1.3 Tratamento de benzaldeído.....	38

3.1.1.4 Tratamento de metanol.....	38
3.2 Cromatografia em coluna e em camada delgada.....	39
3.2.1 Preparação de placas para cromatografia em camada delgada.....	39
3.2.2 Preparação de colunas cromatográficas.....	40
3.3 REAÇÕES DE TROCA IÔNICA.....	41
3.3.1 Isotermas de Adsorção.....	41
3.3.1.1 Isoterma de Adsorção para Cu ^{II}	41
3.3.1.2 Isoterma de Adsorção para Fe ^{II}	42
3.3.2 Obtenção de Cu ^{II} , Fe ^{II} e VO ^{II} na zeólita.....	43
3.3.2.1 Cobrezeólita.....	44
3.3.2.2 Ferrozeólita	45
3.3.2.3 Vanadilozeólita.....	46
3.4 REAÇÕES DE SÍNTESE DE METALOPORFIRINAS NA CAVIDADE DA ZEÓLITA (ENCAPSULAMENTO).....	47
3.4.1 Encapsulamento de cobreporfirinas em zeólita NaY.....	47
3.4.1.1 Reações de síntese utilizando os sólidos Cuzeo- b e Cuzeo- c em ácido propiónico.....	47
3.4.1.2 Reações de síntese utilizando os sólidos Cuzeo- b e Cuzeo- c em diclorometano.....	48
3.4.1.3 Reações de síntese utilizando os sólidos Cuzeo- b e Cuzeo- c em metanol.....	49
3.4.1.4 Reações de síntese utilizando o sólido Cuzeo- a em ácido propiónico..	52
3.4.2 Encapsulamento de ferroporfirinas em zeólita NaY.....	53

3.4.3 Encapsulamento de vanadioporfirina em zeólita NaY.....	53
3.5 REAÇÕES DE IMOBILIZAÇÃO DE METALOPORFIRINAS NA ZEÓLITA.....	55
3.5.1 Imobilização de metaloporfirinas carregadas em zeólita.....	55
3.5.2 Imobilização de metaloporfirinas neutras em zeólita.....	55
3.6 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS.....	56
3.6.1 Espectroscopia Eletrônica na região Ultravioleta-visível (UV-Vis).....	56
3.6.1.1 Análise dos sobrenadantes.....	56
3.6.1.2 Análise dos sólidos.....	56
3.6.2 Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE).....	57
3.6.3 Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho (FTIR).....	58
3.6.4 Difração de Raio X de pó (DRX).....	59
3.6.5 Espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA).....	59
3.6.6 Análise Química Elementar (AQ).....	60
3.6.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	60
3.6.8 Análise Térmica (AT).....	61
3.6.9 Ressonância Magnética Nuclear de Carbono (^{13}C -RMN).....	63
3.7 UTILIZAÇÃO DE METALOPORFIRINAS ENCAPSULADAS EM REAÇÕES DE CATÁLISE.....	65
3.7.1 Preparo das reações	65
3.7.2 Análise dos produtos	67
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	68
4.1 REAÇÕES DE TROCA IÔNICA.....	69
4.1.1 Isotermas de Adsorção.....	69

4.1.2 Obtenção de Cu ^{II} , Fe ^{II} e VO ^{II} na zeólita.....	71
4.2 REAÇÕES DE SÍNTESE DE METALOPORFIRINAS NA CAVIDADE DA ZEÓLITA (ENCAPSULAMENTO).....	74
4.3 REAÇÕES DE IMOBILIZAÇÃO DE METALOPORFIRINAS NA ZEÓLITA..	77
4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS ZEOLÍTICOS.....	82
4.4.1 Análise por Espectroscopia Eletrônica UV-Vis.....	82
4.4.1.1 Análise dos sobrenadantes das reações de encapsulamento	82
4.4.1.2 Análise dos sólidos obtidos nas reações de encapsulamento e de imobilização de metaloporfirinas na zeólita NaY.....	85
4.4.2 Análise por Ressonância Paramagnética Eletrônica.....	90
4.4.3 Análise por Espectroscopia Vibracional FTIR.....	101
4.4.4 Análise por Difração de Raio X de pó.....	106
4.4.5 Análise por Espectrofotometria de Absorção Atômica.....	111
4.4.6 Análise Química Elementar.....	112
4.4.7 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura.....	115
4.4.8 Análise Térmica	121
4.4.9 Análise por Ressonância Magnética Nuclear de Carbono	135
4.5 UTILIZAÇÃO DE METALOPORFIRINAS ENCAPSULADAS EM REAÇÕES DE CATÁLISE	143
5 CONCLUSÕES.....	149
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	156
APÊNDICE.....	I
1 TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS.....	II

1.1 Espectroscopia Eletrônica UV-Vis	IV
1.2 Ressonância Paramagnética Eletrônica	VII
1.3 Espectroscopia Vibracional FTIR	XIII
1.4 Difração de Raio X	XVI
1.5 Espectroscopia de Absorção Atômica	XIX
1.6 Ressonância Magnética Nuclear	XX
1.6.1 Aplicação do ^{13}C -RMN em amostras sólidas	XXIII
2 ANÁLISE QUÍMICA ELEMENTAR	XXVII
3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	XXVIII
4 ANÁLISE TÉRMICA	XXIX
5 CROMATOGRAFIA	XXXII
5.1 Separação cromatográfica	XXXII
5.2 Cromatografia Gasosa	XXXIII
5.3 Análise quantitativa pelo método de Padronização Interna	XXXIV
6 DOSAGEM DE CICLOEXANONA E CICLOEXANOL POR CG ATRAVÉS DO MÉTODO DO PADRÃO INTERNO	XXXVI

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ACN	Acetonitrila
Al ₂ O ₃	Alumina
AQ	Análise Química Elementar
AT	Análise Térmica
A	Constante de interação super-hiperfina do espectro paralelo
A _⊥	Constante de interação super-hiperfina do espectro perpendicular
A _{iso}	Constante de interação super-hiperfina média
A _N	Constante de interação super-hiperfina para o nitrogênio
BF ₃ .OEt ₂	Dietil-eterato de trifluorborato
cc	Cromatografia em coluna
ccd	Cromatografia em camada delgada
CDV	Calorimetria Diferencial de Varredura
CG	Cromatografia Gasosa
c-ol	Cicloexanol
c-ona	Cicloexanona
DCM	Diclorometano
DDQ	2,3-Dicloro-5,6-diciano-1,4-dibenzoquinona
DRX	Difração de Raio X
EAA	Espectrofotometria de Absorção Atômica
EMT	Zeólita sintética do grupo das faujasitas hexagonais

FAU	Zeólitas sintéticas (X e Y) do grupo das faujasitas naturais
FTIR	Espectro vibracional na região do infra vermelho para transformada de Fourier
$g_{ }$	Valor do tensor g medido no espectro paralelo
g_{\perp}	Valor do tensor g medido no espectro perpendicular
g_{iso}	Valor médio do tensor g
g_R	Valor do tensor g medido para a linha da espécie radicalar
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
MeOH	Metanol
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	Matéria (al) Orgânica (o)
Mzeo	M- Cu ^{II} , Fe ^{II} ou VO ^{II} zeo- NaY
MzeoX	M- Cu ^{II} , Fe ^{II} ou VO ^{II} zeo- NaY X- a para conc. de íons Cu ^{II} de 5,19% b para conc. de íons Cu ^{II} de 1,13% c para conc. de íons Cu ^{II} de 2,19%
MPorzeonX	M- Cu ^{II} , Fe ^{III} ou VO ^{II} Por- TPP ou TMeP zeo- NaY n- 1 para sínteses feitas em ác. Propiônico

2 para sínteses feitas em Diclorometano

3 para sínteses feitas em Metanol

X- a para conc. de íons Cu^{II} de 5,19%

b para conc. de íons Cu^{II} de 1,13%

c para conc. de íons Cu^{II} de 2,19%

MPor+ NaY M- Cu^{II} , Fe^{III} ou VO^{II}

Por- TPP ou TMeP

+ NaY - Adsorvida na zeólita do tipo NaY

PhI Iodobenzeno

PhIO Iodosobenzeno

^{13}C -RMN Ressonância Magnética Nuclear de Carbono

RPE Ressonância Paramagnética Eletrônica

SiO_2 Sílica gel

TG Termogravimetria

TMeP 5, 10, 15, 20-meso-tetrametil porfirina

TM4PyP⁴⁺ 5, 10, 15, 20-meso-tetrakis (4-metil-piridil) porfirina

TPP 5, 10, 15, 20-meso-tetrafenil porfirina

UV-Vis Espectro de absorção na região ultravioleta-visível

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	Etapas da síntese de porfirinas	5
Figura 2	Estrutura bidimensional do anel porfirínico.....	6
Figura 3	Representação esquemática das transições entre os diferentes níveis eletrônicos de metaloporfirinas (D_{4h}) e porfirinas (D_{2h}).....	9
Figura 4	A- Representação ilustrativa da parte proteica do citocromo P-450, B- Sistema biomimético com metaloporfirinas altamente impedidas, C- Sistema biomimético com metaloporfirinas imobilizadas em argila ou encapsuladas em zeólitas.....	14
Figura 5	Representação bidimensional da estrutura zeolítica.....	21
Figura 6	Representação da formação estrutural de zeólitas dos tipos: sodalita (SOD), LTA, faujasita (FAU) e faujasita hexagonal (EMT)	22
Figura 7	Esquema ilustrativo, da seletividade de zeólitas quanto a forma molecular: A- do reagente, B- do produto, C- do estado de transição.....	24
Figura 8	Representação tridimensional das zeólitas do tipo X e Y.....	25
Figura 9	Ftalocianina de ferro encapsulada na zeólita.....	30
Figura 10	Metaloporfirinas de Cu, Fe e VO	34
Figura 11	Metaloporfirinas de Mn, Co e Fe	35
Figura 12	Reação de oxidação do cicloexano	35
Figura 13	Isoterma de Adsorção de íons Cu^{II} pela zeólita NaY a temperatura ambiente	69

Figura 14 Reações de sínteses das metaloporfirinas na presença da zeólita contendo íons de metal de transição.....	74
Figura 15 Espectros UV-Vis sobrepostos da MnTM4PyP ⁴⁺ em MeOH, antes (A) e após 17 min de agitação com a zeólita (B)	78
Figura 16 Espectros UV-Vis sobrepostos da CoTM4PyP ⁴⁺ em MeOH, antes (A) e após 17 min de agitação com a zeólita (B)	79
Figura 17 Espectros UV-Vis sobrepostos da FeTM4PyP ⁵⁺ em MeOH, antes (A) e após 17 min de agitação com a zeólita (B)	79
Figura 18 Espectros UV-Vis sobrepostos da MnTPP em MeOH, antes (A) e após 60 min de agitação com a zeólita (B)	80
Figura 19 Espectros UV-Vis sobrepostos da CoTPP em MeOH, antes (A) e após 60 min de agitação com a zeólita (B)	80
Figura 20 Espectros UV-Vis sobrepostos da FeTPP ⁺ em MeOH, antes (A) e após 60 min de agitação com a zeólita (B)	81
Figura 21 Espectros UV-Vis do sobrenadante da síntese: A- CuTPPzeo1b e B- CuTMePzeo1c em DCM	83
Figura 22 Sequência de extração da CuTPPzeo1a: A- 0 h, B- 17 h e C- 43 h	92
Figura 23 Espectro de RPE da CuTPP em DCM a 77K	94
Figura 24 Espectros de RPE de: A- FeTPPzeo1 e B- FeTMePzeo1, ambos após 100 horas de extração contínua em Soxhlet.....	97
Figura 25 Espectros de RPE de: A- VOzeo e B- VOTPPzeo1 (após 52 horas de extração contínua em Soxhlet) a 77 K	100

Figura 26 Espectro de RPE do composto VOTPPzeo1 a 77 K, após 52 horas de extração contínua em Soxhlet.....	100
Figura 27 Espectro FTIR obtido da zeólita NaY, em pastilha de KBr, a temperatura ambiente.....	102
Figura 28 Espectros FTIR obtidos de: A- CuTPP e B- CuTPPzeo1a, em pastilha de KBr, a temperatura ambiente.....	103
Figura 29 Espectros FTIR obtidos de: A- TMeP e B- CuTMePzeo1c, em pastilha de KBr, a temperatura ambiente.....	103
Figura 30 Espectros FTIR obtidos de: A- FeTPP e B-FeTPPzeo1, em pastilha de KBr, a temperatura ambiente.....	104
Figura 31 Espectros FTIR obtidos de: A- TMeP, B- FeTMeP e C- FeTMePzeo1, em pastilha de KBr, a temperatura ambiente.....	104
Figura 32 Espectros FTIR obtidos de: A- VOTPP e B- VOTPPzeo1, em pastilha de KBr, a temperatura ambiente.....	105
Figura 33 Difrátogramas de Raio X dos compostos de cobre.....	109
Figura 34 Difrátogramas de Raio X dos compostos de ferro.....	109
Figura 35 Difrátogramas de Raio X dos compostos de vanádio.....	110
Figura 36 Difrátogramas de Raio X dos compostos: A- FeTPPzeo1 e B- FeTMePzeo1, após reação com HCl.....	110
Figura 37 Micrografia Eletrônica da CuTPPzeo1a, após 43 h de extração em Soxhlet.....	118
Figura 38 Micrografia Eletrônica da VOTPPzeo1, após 53 h de extração em Soxhlet.....	118

Figura 39 Micrografia Eletrônica da FeTPPzeo1, após 100 h de extração em Soxhlet.....	119
Figura 40 Micrografia Eletrônica da FeTMePzeo1, após 21 h de extração em Soxhlet.....	119
Figura 41 Micrografia Eletrônica da FeTMePzeo1, após 100 h de extração em Soxhlet e 1 h de agitação em banho de ultra-som.....	120
Figura 42 Micrografia Eletrônica da FeTM4PyPzeo	120
Figura 43 Derivada da curva de TG de: A- CuTPP e B- CuTPPzeo1a.....	122
Figura 44 Curva de TG (—) e CDV (---) de: A- NaY e B- Cuzeo-b	123
Figura 45 Curva de TG de: A- CuTPP, B- CuTPPzeo1a, C- CuTPPzeo1b e D-CuTPP+NaY	126
Figura 46 Curva da DTG de: A- CuTPP, B- CuTPPzeo1a, C- CuTPPzeo1b e D- CuTPP+NaY.....	126
Figura 47 Curva de TG de: A- CuTMeP, B- CuTMePzeo1c e C- CuTMeP+NaY	128
Figura 48 Curva da DTG de: A- CuTMeP, B- CuTMePzeo1c e C- CuTMeP+NaY.....	128
Figura 49 Curva de CDV de: A- CuTMeP, B- CuTMePzeo1c e C- CuTMeP+NaY.....	129
Figura 50 Curva de TG de: A- FeTPP, B- FeTPPzeo1 e C- FeTPP+NaY.....	130

Figura 51 Curva da DTG de: A- FeTPP, B- FeTPPzeo1 e	
C- FeTPP+NaY.....	130
Figura 52 Curva de TG de: A- VOTPP, B- VOTPPzeo1 e	
C- VOTPP+NaY.....	131
Figura 53 Curva da DTG de: A- VOTPP, B- VOTPPzeo1 e	
C- VOTPP+NaY.....	132
Figura 54 Curva de CDV de: A- VOTPP, B- VOTPPzeo1 e	
C- VOTPP+NaY.....	132
Figura 55 Espectro de ^{13}C -RMN obtido para CuTPPzeo1a	139
Figura 56 Espectro de ^{13}C -RMN obtido para CuTPPzeo1b	139
Figura 57 Espectro de ^{13}C -RMN obtido para CuTMePzeo1b	140
Figura 58 Espectro de ^{13}C -RMN obtido para CuTPPzeo1c	140
Figura 59 Espectro de ^{13}C -RMN obtido para CuTMePzeo1c	141
Figura 60 Espectro de ^{13}C -RMN obtido para FeTPPzeo1	141
Figura 61 Espectro de ^{13}C -RMN obtido para FeTMePzeo1	142
Figura 62 Espectro de ^{13}C -RMN obtido para VOTPPzeo1	142

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Exemplos de reações de oxidação do cicloexano, catalisadas por metaloporfirinas livres.....	17
Tabela 2 Exemplos de reações de oxidação do cicloexano, catalisadas por metaloporfirinas imobilizadas ou encapsuladas.....	18
Tabela 3 Propriedades químicas e físicas de zeólitas.....	25
Tabela 4 Quantidades empregadas nas reações de encapsulamento.....	51
Tabela 5 Quantidades de metaloporfirinas livres utilizadas para adsorção na zeólita NaY.....	62
Tabela 6 Análises realizadas nos sólidos obtidos nas reações de troca iônica, de encapsulamento e de imobilização.....	64
Tabela 7 Condições de reações de catálise.....	66
Tabela 8 Teor de íons Cu ^{II} na zeólita, obtidos pela análise dos sobrenadantes e dos sólidos.....	70
Tabela 9 Teor de íons Cu ^{II} , Fe ^{II} e VO ^{II} na zeólita esperados segundo a concentração da solução de troca iônica, e obtidos dos produtos sólidos por EAA.....	73
Tabela 10 Análises realizadas nos produtos sólidos obtidos nas reações de encapsulamento de metaloporfirinas utilizando as metalozeólitas: Cuzeo-b e Cuzeo-c	76
Tabela 11 Bandas observadas no espectro UV-Vis dos sobrenadantes.....	84

Tabela 12 Principais bandas observadas para os sólidos zeolíticos (produzidos nas reações de encapsulamento e de imobilização) e para as metaloporfirinas livres	89
Tabela 13 Parâmetros de RPE obtidos para CuPorzeo1	95
Tabela 14 Parâmetros medidos para FePorzeo1	97
Tabela 15 Parâmetros do espectro simulado de VOzeo e VOTPPzeo1	99
Tabela 16 Resultados de análises por EAA e AQ dos produtos zeolíticos	114
Tabela 17 Teor de Carbono e MO nos produtos zeolíticos	124
Tabela 18 % de Carbonos alifáticos e aromáticos obtida pela análise ^{13}C -RMN, CP/MAS dos produtos zeolíticos.....	136
Tabela 19 Rendimento de c-ol e c-ona	148

RESUMO

Metaloporfirinas sintéticas têm sido imobilizadas em suportes inorgânicos ou orgânicos visando a proteção do anel porfirínico, mimetizando o sistema biológico (citocromo P-450), no qual a metaloporfirina é envolvida por proteínas que lhe conferem funções específicas como por exemplo: ação catalítica.

Neste trabalho foi realizado o encapsulamento de metaloporfirinas na zeólita NaY, pelo método de síntese do barco na garrafa, "ship-in-a-bottle". Foram utilizadas reações clássicas para a síntese de porfirinas, nos solventes: ácido propiônico, diclorometano ou metanol. Os reagentes para a síntese da TPP (pirrol e benzaldeído) e para a síntese da TMeP (pirrol e acetaldeído) foram submetidos a refluxo para condensação do anel porfirínico juntamente com a zeólita contendo íons de metal de transição (Cu^{II} , Fe^{II} ou VO^{II}).

O estudo destes processos de síntese em ácido propiônico, diclorometano ou metanol como solvente e utilizando o íon Cu^{II} como sonda, mostrou através da análise dos sobrenadantes (por Espectroscopia Eletrônica UV-Vis) e dos sólidos zeolíticos obtidos após cada reação (por Espectroscopia Eletrônica UV-Vis, Espectroscopia Vibracional FTIR, Ressonância Paramagnética Eletrônica, Microscopia Eletrônica de Varredura e Difração de Raio X de pó), que o melhor método para obter metaloporfirinas encapsuladas foi aquele no qual o solvente da reação de encapsulamento foi o ácido propiônico.

No sólido zeolítico resultante da reação realizada em ácido propiônico e purificado por extração contínua em extrator Soxhlet, foram caracterizadas as metaloporfirinas encapsuladas, através da banda Soret observada após a maceração do sólido zeolítico com nujol ou ataque com ácido sulfúrico concentrado seguida por análise por Espectroscopia Eletrônica UV-Vis. Os parâmetros de Ressonância Paramagnética Eletrônica medidos para estes sólidos sugeriram um ambiente coordenante distorcido em torno do Cu^{II} dentro da cavidade zeolítica, indicando a presença de complexo de tamanho superior a 13 Å intra cavidade, ou seja, de metaloporfirina. A análise por Difração de Raios-X do pó destes sólidos zeolíticos mostrou que a rede cristalina foi preservada durante a reação de encapsulamento e nas micrografias obtidas a superfície do sólido zeolítico apresentou-se sem filmes ou outros contaminantes externos.

Após a realização deste estudo foram encapsuladas também metaloporfirinas de Fe^{III} e VO^{II} na cavidade da zeólita NaY em ácido propiônico como solvente. Os produtos das reações de encapsulamento foram analisados por Espectroscopia Eletrônica UV-Vis, Espectroscopia Vibracional FTIR, Ressonância Paramagnética Eletrônica, Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectrofotometria de Absorção Atômica, Análise Química Elementar, Difração de Raio X de pó, Análise Térmica com Termogravimetria e Calorimetria

Diferencial de Varredura simultâneas e Ressonância Magnética Nuclear de Carbono com polarização cruzada e rotação no ângulo mágico.

Reações preliminares de oxidação do cicloexano na presença de iodosobenzeno como doador de oxigênio foram realizadas empregando algumas metaloporfirinas encapsuladas na zeólita NaY como catalisador. Os produtos da reação de catálise foram analisados quantitativamente através da Cromatografia Gasosa pelo método de padronização interna. As reações utilizando a ferroporfirina encapsulada forneceram rendimentos de médios 14% de cicloexanol e 23% de cicloexanona em reações não otimizadas.

O encapsulamento mostrou ser uma boa alternativa para a imobilização de metaloporfirinas, com compostos cataliticamente ativos e de fácil recuperação após cada reação de oxidação do substrato.

ABSTRACT

Synthetic metalloporphyrins have been immobilized on inorganic or organic supports to protect the porphyrins in which it is mimicking the biological system (Cytochrome P-450), which is surrounded by specific proteins that confer specific properties like for example catalytic action.

In this work were encapsulated metalloporphyrins of Cu^{II} , Fe^{III} and VO^{II} into the large pore of NaY zeolite by a process of sequential introduction of components, followed assembly inside the void space of the zeolite namely "ship-in-a-bottle".

The porphyrins were synthesized by classical procedures in propionic acid, dichloromethane or methanol as solvent. The porphyrin was assembled by the mixture of pyrrole and benzaldehyde (for TPP synthesis) or pyrrole and acetaldehyde (for TMeP synthesis) under reflux together to NaY zeolite containing transition metal ions such as (Cu^{II} , Fe^{II} or VO^{II}).

The appropriate approach uses propionic acid, dichloromethane or methanol as solvent and the Cu^{II} ion as a probe in the metalloporphyrin encapsulated reaction.

The analysis of the supernatant by UV-Vis Spectroscopy and the analysis of the zeolitic solids by UV-Vis Spectroscopy, FTIR Spectroscopy, Electron Paramagnetic Resonance, Scanning Electron Microscopy and X-Ray Powder Diffraction, showed that the best solvent for the encapsulated reaction of metalloporphyrin was the propionic acid.

After purification by Soxhlet extraction the product of the reaction in propionic acid was characterized by UV-Vis Spectroscopy indicated the presence of encapsulated metalloporphyrins, characterized by their typical Soret band.

The EPR parameters suggested a distorted environment around Cu^{II} in accord with the presence of the metalloporphyrin into the large pore of the zeolite.

The pattern of X-Ray Powder Diffraction of these products showed that the crystallinity of the zeolite was maintained even after the encapsulation reaction. The micrographs obtained of its surfaces did not show films or external byproducts adsorbed.

After that the metalloporphyrins of Fe^{III} and VO^{II} were encapsulated using propionic acid as solvent, the products of these reactions were analyzed by UV-Vis Spectroscopy, FTIR Spectroscopy, Electron Paramagnetic Resonance, Scanning Electron Microscopy, Atomic Absorption, Elemental Analyses, X Ray Powder Diffraction, Thermal Analyses with Thermogravimetry and Differential Scanning Calorimetry, and Nuclear Magnetic Resonance of Carbon with Cross Polarization and Magic Angle Spinning.

The reaction of oxidation of cyclohexane in the presence of iodosylbenzene as an oxygen donor has been performed using some metalloporphyrins encapsulated in the zeolite as catalysts. The products of the catalysis reaction were quantity analyzed by Gas Chromatography using the method of internal standard.

The reaction using the ironporphyrin encapsulated into zeolite yielded 14% of cyclohexanol and 23% of cyclohexanone in some preliminary reactions.

The encapsulation showed to be a good alternative to immobilize metalloporphyrins, the compounds are active for catalytic reactions and easy to recover after each oxidation reaction of the substrates.

1 INTRODUÇÃO

1.1 PORFIRINAS

1.1.1 Definição, Síntese e Propriedades

Porfirinas são compostos macrocíclicos, aromáticos, altamente conjugados presentes em várias proteínas, desempenhando importantes papéis em atividades biológicas, tais como: transporte e armazenamento de oxigênio (hemoglobina e mioglobina) e ação catalítica (monooxigenase, no citocromo P-450)¹⁻³.

O estudo de porfirinas abrange diferentes campos de pesquisa, dentre eles a conversão de energia solar, catálise e espectroscopia⁴.

As porfirinas são mencionadas em literatura desde 1840. A primeira porfirina pura foi isolada por volta da virada do século XIX⁵.

Em 1912 Küster e colaboradores lançaram uma proposta para a estrutura do anel porfirínico⁶. Em seguida Fischer e colaboradores, estabeleceram a estrutura correta do anel porfirínico, através de brilhantes esforços sintéticos⁷.

O preparo de porfirinas por vias totalmente sintéticas não é simples e exige conhecimento sobre a química dos pirróis e sobre processo de purificação. Rothmund foi o pioneiro a utilizar pirrol e aldeído para a síntese de porfirinas. Esta reação foi realizada a pressões reduzidas utilizando metanol como solvente e pequena quantidade de piridina, e obteve nesta síntese 0,0021% de rendimento.

Posteriormente Rothemund sintetizou mais de 25 porfirinas e porfirinas meso substituídas com grupos alifáticos e aromáticos, entre elas a 5,10,15,20-meso-tetrafenilporfirina em 1936, pela reação de pirrol e benzaldeído, em piridina a 150 °C e sob pressão reduzida, durante 24 horas. O rendimento foi muito baixo devido às drásticas condições utilizadas na qual poucos benzaldeídos substituídos puderam ser convertidos na porfirina correspondente⁴.

Badger e colaboradores foram os pioneiros no estudo do mecanismo pelo qual estas reações ocorrem⁸.

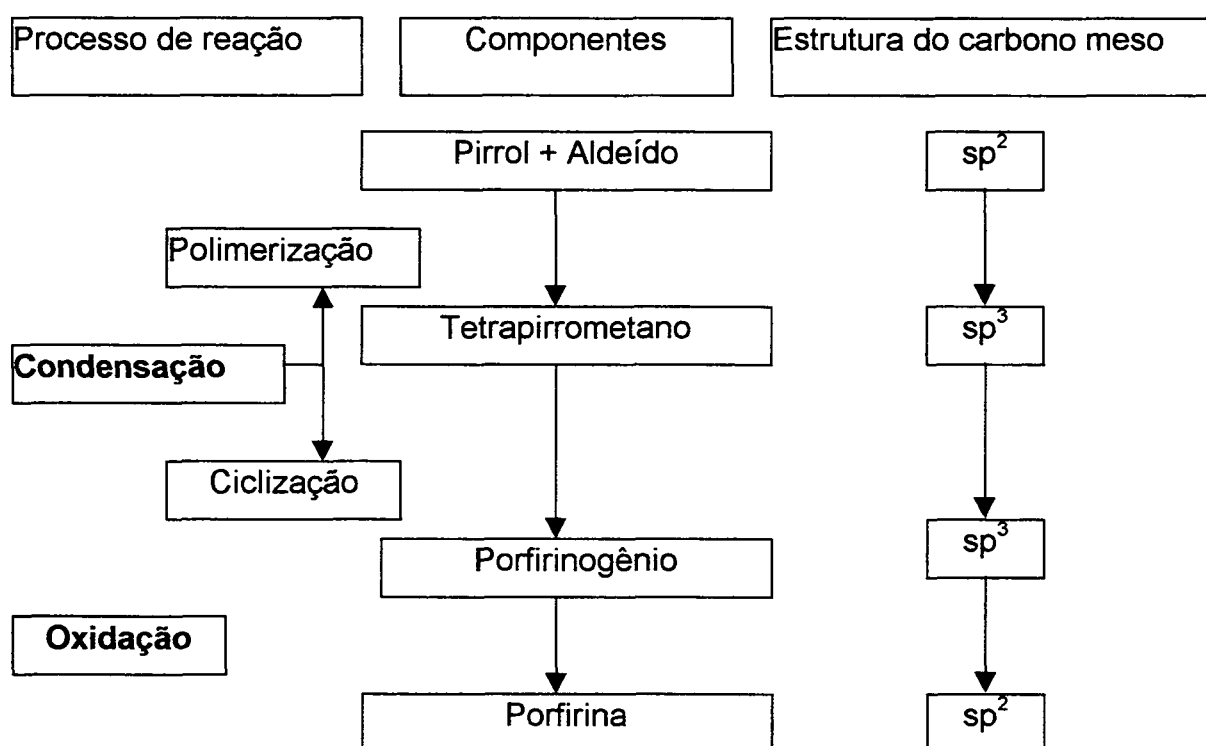
Em 1967 Adler e colaboradores relataram uma adaptação do método de síntese de porfirinas proposto primeiramente por Rothemund. Eles fizeram a reação entre pirrol e benzaldeído, em ácido propiônico a 141 °C, em sistema aberto ao ar, por cerca de 30 min⁹. O rendimento obtido por eles foi de 20 % e esta metodologia foi também empregada na síntese de outras porfirinas meso substituídas com grupos aromáticos.

Atualmente, metaloporfirinas meso substituídas têm sido obtidas com maior eficiência através das metodologias descritas por Lindsey e colaboradores^{4,10}, que obtiveram rendimentos de até 45 % para reações entre pirrol e um aldeído, sob refluxo em diclorometano, utilizando BF₃.OEt₂ como catalisador para a condensação tetrapirrólica e DDQ como agente oxidante na etapa final da síntese da porfirina.

Um esquema dos processos, componentes e estruturas do carbono meso que fazem parte da reação da síntese de porfirinas é mostrado a seguir, nele

podemos observar que os processos de reação são basicamente: a condensação que envolve a polimerização e a ciclização do anel porfirínico, produzindo o porfirinogênio (anel macrocíclico reduzido), e a oxidação na qual o porfirinogênio é oxidado produzindo a porfirina ¹¹.

Esquema dos processos envolvidos na síntese de porfirinas ¹¹.



Na Figura 1 são apresentadas de maneira ilustrativa as etapas da síntese de porfirinas proposta por Lindsey e colaboradores. Nesta Figura os processos de condensação e oxidação estão em evidência; a polimerização entre pirrol e aldeído (2) é seguida da ciclização do anel produzindo porfirinogênio (3), que ao ser oxidado produz a porfirina (6). Neste caso foi obtida porfirina meso substituída com grupos aromáticos (Ar). Alguns subprodutos desta reação são mostrados em (4, 5 e 7) e são conhecidos como polipirrometanos, pirrometanos e polipirrometenos respectivamente ¹¹.

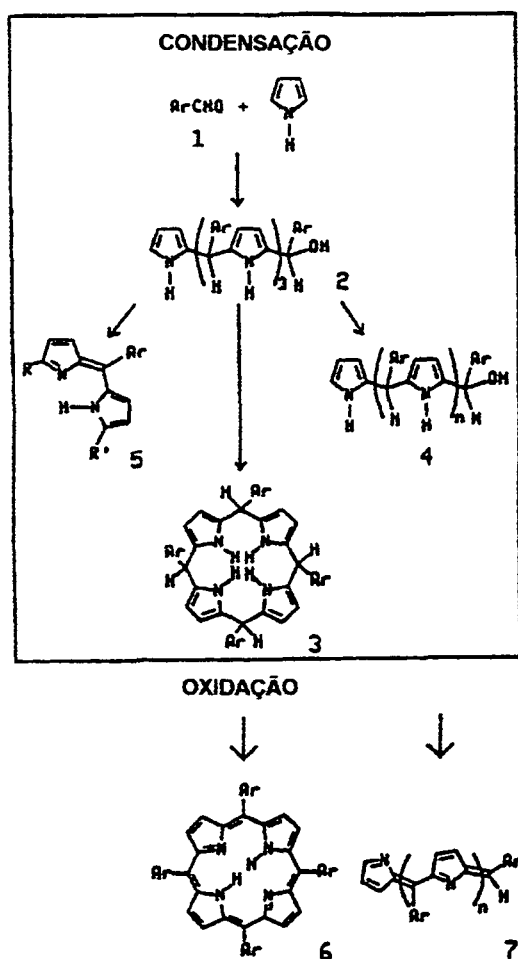


Figura 1: Etapas da síntese de porfirinas ¹¹.

O sistema π conjugado da porfirina compreende um anel de 16 membros e 18 elétrons (Figura 2) ¹².

A nomenclatura para porfirinas é baseada nas posições dos substituintes do anel: quando os átomos de hidrogênio de carbonos das posições 5, 10, 15 e 20 do anel porfirínico (Figura 2) estão substituídos por grupamentos orgânicos, elas são chamadas de mesoporfirinas ou porfirinas meso substituídas, no entanto, quando os átomos de hidrogênio substituídos foram de carbonos das posições 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17 e 18, ou seja, os hidrogênios dos carbonos- β pirrólicos, elas são chamadas de protoporfirinas (Figura 2).

Além disso, quando os substituintes das posições meso são alifáticos, as porfirinas são denominadas alquilporfirinas, e quando estes substituintes são aromáticos estas são denominadas arilporfirinas. O prefixo tetrakis é usado para arilporfirinas, nas quais os grupos aromáticos presentes nas posições meso do anel porfirínico, contém heteroátomos ou são substituídos nas posições orto, meta e/ou para.

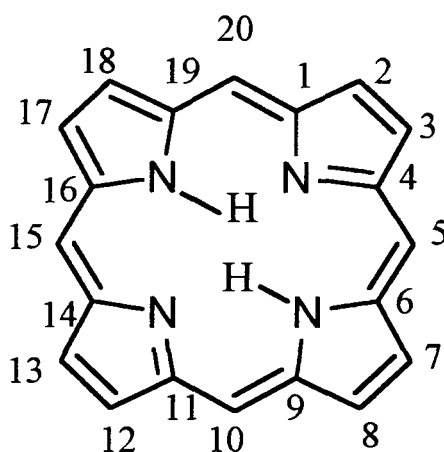


Figura 2: Estrutura bidimensional do anel porfirínico.

Os compostos porfirínicos que contêm dois hidrogênios na posição central (Figura 2) são chamados porfirinas de base livre, e o centro da porfirina tem raio de aproximadamente 70 pm ¹³.

A adição de um ou dois prótons no anel formam as espécies mono ou dicatiónicas, nas quais os nitrogênios estão parcialmente ou totalmente protonados. O termo porfirina monocátion ou dicátion, refere-se apenas à carga associada aos 24 átomos do anel porfirínico e não inclui qualquer mudança de carga convencionalmente associada a grupos substituintes ¹⁴. A protonação da porfirina pode ser promovida em meio fortemente ácido, e altera significativamente as propriedades espectroscópicas da mesma ^{14,15}.

A troca dos dois átomos de hidrogênios centrais da porfirina de base livre (Figura 2) por um cátion metálico, produz uma metaloporfirina. Durante este processo, a simetria do anel porfirínico muda, como por exemplo: a meso-tetrafenilporfirina que tem simetria D_{2h} , quando metalada com íons bivalentes, como Cu, Zn, Co e Ni, adquirem simetria D_{4h} ^{12,16}.

O tamanho do cátion influencia na conformação do anel e na estabilidade da metaloporfirina, por exemplo: o raio dos íons vanádilo, férrico e cobre é de 60, 65 e 73 pm respectivamente. Os dois primeiros são considerados de tamanho ideal para a formação da metaloporfirina e estas podem ser encontradas em sistemas naturais. Metaloporfirinas de cobre, cujo íon metálico é considerado relativamente grande, no entanto, não são encontradas na natureza ¹³.

As porfirinas podem ser metaladas com íons de metais de transição (M^{2+}), que após inserção no sítio ligante, poderão ser oxidados ¹⁷.

As reações de metalação de porfirinas podem ser classificadas em três tipos gerais: - reação de uma porfirina com um sal metálico em meio ácido (ex: acetato do íon em ácido acético), - reação da porfirina com um sal metálico em meio básico (ex: cloreto do íon em piridina), - reação de uma porfirina em meio neutro com compostos organometálicos específicos (ex: Grignard ou complexos do tipo $M(CO)_n$). Todos estes métodos, entretanto, fornecem frequentemente baixos rendimentos e as velocidades de reação são geralmente muito lentas, além da necessidade de purificação trabalhosa dos produtos ¹⁷.

A espectroscopia eletrônica UV-Vis é uma das técnicas mais utilizadas no estudo de caracterização de porfirinas e metaloporfirinas, devido ao espectro característico que estas apresentam, com fortes absorções que se estendem da região do ultravioleta próximo até a região do visível.

As porfirinas de base livre apresentam em seu espectro UV-Vis uma banda característica, muito intensa ($\epsilon \cong 10^5 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), entre 380 e 430 nm denominada banda Soret ou banda B e na região entre 500 e 650 nm apresentam ainda 4 bandas ($\epsilon \cong 10^3 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) denominadas bandas Q ¹⁸. Porfirinas com simetria D_{2h} possuem o orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO) com simetrias a_{1u} e b_{1u} , sendo a energia do orbital b_{1u} pouco superior à do a_{1u} . O orbital molecular não ocupado de menor energia (LUMO) tem simetrias b_{2g} e b_{3g} , onde o orbital b_{2g} é o de menor energia¹² (Figura 3).

Em porfirinas com a simetria D_{2h} , como por exemplo a TPP, a banda Soret é resultado da transição $a_{1u} \rightarrow b_{2g}$, e as bandas Q ocorrem devido a transições eletrônicas que envolvem estados vibracionais dos orbitais HOMO e LUMO ¹².

Em complexos metalados da TPP de simetria D_{4h} , por exemplo, o orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO) tem simetrias a_{2u} e a_{1u} , com o orbital a_{2u} com energia um pouco superior. O orbital molecular não ocupado de menor energia (LUMO), é duplamente degenerado e possui simetria e_g ^{16,19} (Figura 3).

Quando a porfirina é metalada, a banda Soret é geralmente deslocada para a região de menor energia e as bandas Q são reduzidas a duas. Estas bandas Q são denominadas α e β , onde a banda α ou Q(0,0) é a de menor energia e a banda β ou Q(1,0) é a de maior energia. A banda Soret observada no espectro UV-Vis de metaloporfirinas com simetria D_{4h} , é resultado de transições $a_{1u} \rightarrow e_g$ ¹² (Figura 3).

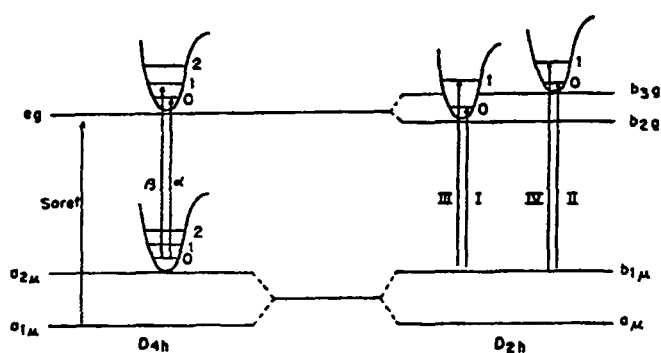


Figura 3: Representação esquemática das transições entre os diferentes níveis eletrônicos de metaloporfirinas (D_{4h}) e porfirinas (D_{2h}) ¹².

As bandas B e Q observadas no espectro UV-Vis destes compostos são devido às transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel porfirínico²⁰⁻²², e encobrem as transições d-d características dos metais de transição e as de transferência de carga metal-ligante presentes nas metaloporfirinas, mas que apresentam intensidades menores²³.

A variação de solvente de maneira geral, causa apenas pequeno deslocamento (< 3-4 nm) no espectro de porfirinas e metaloporfirinas, exceto se este coordena ao metal na metaloporfirina, neste caso porém a intensidade é fortemente afetada¹⁴.

Quando a porfirina é protonada, a banda Soret é deslocada para maiores comprimentos de onda e as bandas Q são reduzidas para duas^{14,15}.

As porfirinas apresentam intensa fluorescência vermelho alaranjada quando submetidas a radiação ultra violeta, contudo, ao serem metaladas perdem esta característica²⁴ (exceto para metaloporfirinas de zinco). Esta técnica de análise é bastante utilizada para avaliar a presença de porfirina em determinado meio e a evolução de reações de metalação de porfirinas.

Outra técnica de análise frequentemente utilizada para caracterização de porfirinas e metaloporfirinas é a Espectroscopia Vibracional FTIR, onde a presença de transições vibracionais próprias de cada sistema, podem ser avaliadas. A influência dos grupos substituintes, a metalação e a protonação do anel porfirínico, além da formação de espécies diméricas, podem ser estudadas através do uso desta técnica de análise^{14,25-27}.

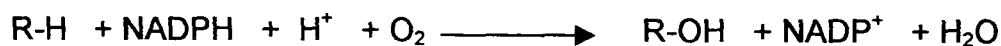
A presença de íons de metal de transição paramagnéticos em metaloporfirinas, permite uma avaliação do ambiente de coordenação deste íon pela técnica de análise por RPE. Através desta análise, é possível obter informações a respeito do estado de spin, do número de coordenação, da concentração e do grau de distorção da estrutura molecular existente nestes sistemas²⁸⁻³⁵.

1.1.2 Utilização de Metaloporfirinas como catalisadores

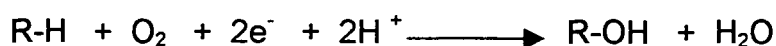
O desenvolvimento de um método eficiente para a oxidação de ligações não ativadas C-H de alcanos é muito importante do ponto de vista de aspectos industriais e sintéticos³⁶.

O citocromo P-450 encontrado em organismos vivos, pertence a uma família de enzimas que atuam como monooxigenases. Estas enzimas processam materiais xenobióticos para gerar metabólitos hidroxilados, que desta forma são facilmente excretados.

A hidroxilação promovida por estas enzimas, ocorre pela transferência de um átomo de oxigênio, proveniente do oxigênio molecular, para o substrato; enquanto o segundo oxigênio é reduzido para formação de água, utilizando para isto, dois elétrons do NADPH, segundo a reação:^{37,38}



Metaloporfirinas são utilizadas como catalisadores biomiméticos do citocromo P-450 na hidroxilação de alcanos pelo oxigênio molecular com o consumo de uma quantidade estequiométrica de agente redutor, segundo a reação a seguir: ³⁹.



Ferroporfirinas são capazes de catalisar a transferência de oxigênio para alcanos, para a obtenção de álcool e cetona sob uma pressão de oxigênio de 10 atm e a 80 °C. Assim, o desenvolvimento de um sistema porfirínico catalítico, que seja capaz de promover a oxidação de alcanos, sob condições moderadas e na ausência de agente redutor, é de grande interesse ³⁹.

As metaloporfirinas podem também catalisar a transferência de oxigênio de uma variedade de agentes oxidantes tais como: iodosilarenos e peróxidos, para moléculas de hidrocarbonetos ^{3, 40,41}.

Reações de catálise na qual o catalisador e o substrato encontram-se em uma mesma fase, são chamadas de reações de catálise homogênea. O uso de metaloporfirinas neste tipo de reação, apresenta problemas como dimerização e autooxidação, devido à aproximação dos planos porfirínicos, sendo que estes fatores podem reduzir sua capacidade catalítica.

Para contornar este problema, muitos esforços têm sido feitos, dentre eles a síntese de porfirinas substituídas com grupos volumosos ou doadores de

elétrons ^{21,24,34,42-46}. Um exemplo pode ser a porfirina “bis- pocket” TTPPP (meso tetrakis (2,4,6- trifenilfenil) porfirina), cujos derivados de Fe e Mn apresentaram regioseletividade para a hidroxilação de alcanos comparável ou superior àquela de isoenzimas do citocromo P-450 ²¹.

Recentemente o impedimento estérico promovido pela halogenação do macrociclo porfirínico tem sido utilizado para contornar os problemas de dimerização e autooxidação responsáveis pela desativação do catalisador ^{34,36,39,46-50}. Além disso, a extensiva halogenação gera distorções no anel porfirínico, criando condições favoráveis para a coordenação do substrato ⁴⁶.

A presença destes grupos doadores de elétrons em metaloporfirinas utilizadas em reações de catálise, podem estabilizar a espécie cataliticamente ativa, que contém o íon metálico em alto estado de oxidação, por exemplo: no caso de ferroporfirinas, acredita-se que a espécie cataliticamente ativa seja o $[\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}]^+$ e no caso de manganesporfirina o $[\text{Mn}^{\text{V}}=\text{O}]^+$; estas espécies são chamadas de metal-oxo ^{36,41,47-49}.

A estabilidade e a atividade catalítica do complexo porfirínico tem melhorado pela utilização de metaloporfirinas altamente impedidas, pois, como observado em sistemas enzimáticos (sistema natural), a seletividade é proveniente do efeito estérico imposto ao substrato pelo ambiente do sítio ativo da enzima ⁴¹.

Uma maior estabilidade da metaloporfirina frente à degradação oxidativa, pode ser obtida pela imobilização em suportes rígidos, tais como: sílica gel ^{50,51}, sílica gel funcionalizada ⁴⁵, alumina ^{50,51}, argilas ^{41,52-54}, resinas de troca iônica ⁵⁵,

ou ainda por encapsulamento em materiais microporosos, como por exemplo as zeólitas ^{46,56}.

Reações de catálise nas quais o catalisador está presente em uma fase diferente daquela do substrato é denominada de catálise heterogênea. As reações de catálise heterogênea utilizando metaloporfirinas imobilizadas, são muito vantajosas, pois, além de impedir a desativação do catalisador pela aproximação dos planos porfirínicos, permite também, fácil recuperação do sistema catalítico ao final de cada reação, por simples filtração ⁵⁷.

Na Figura 4 são ilustradas, as duas principais propostas para mimetizar a porção proteica da enzima natural (citocromo P-450) ⁴¹.

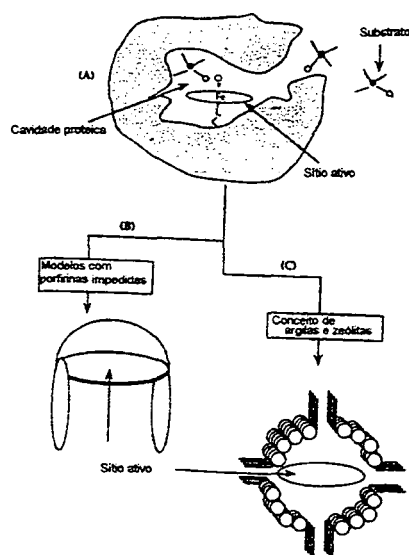
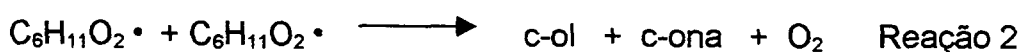


Figura 4: A- Representação ilustrativa da parte proteica do citocromo P-450, B- Sistema biomimético com metaloporfirinas altamente impedidas, C- Sistema biomimético com metaloporfirinas imobilizadas em argila ou encapsuladas em zeólitas ⁴¹.

Metaloporfirinas são utilizadas para a hidroxilação de alcanos e epoxidação de alcenos tanto em reações de catálise homogênea quanto heterogênea, na presença de doadores de oxigênio, principalmente PhIO e H_2O_2 . A reação de oxidação do cicloexano, no entanto, é uma reação modelo e é a mais utilizada para fins comparativos entre a capacidade catalítica de diferentes sistemas ^{43,45,58-62}.

A oxidação do cicloexano se processa por um mecanismo radicalar, onde a etapa determinante da velocidade da reação é a reação de propagação (Reação 1), na qual a energia de ativação é de aproximadamente 18 kcal/mol ⁶². Esta reação compete com a reação bimolecular entre radicais, que se processa com uma energia de ativação próxima de zero (Reação 2) ⁶².



Em temperaturas de 140 a 165 °C utilizadas industrialmente, a Reação 1 é favorecida ⁶².

A oxidação do cicloexano é bastante importante comercialmente, pois, cerca de 10^6 toneladas de cicloexanona e cicloexanol são utilizadas por ano, em todo o mundo para a obtenção do Nylon-6 e Nylon 6,6 ⁶³.

Industrialmente, o cicloexano é oxidado ao ar a 160 °C e 15 bar, na presença de naftaleno de cobalto como iniciador da oxidação, fornecendo após o tempo total de reação de 40 min, apenas 4 % de conversão do cicloexano, com 80 % de seletividade para cicloexanona e cicloexanol (relação c-ona:c-ol 1:2). Os 20 % restantes consiste de subprodutos como os ácidos: n-butírico, n-valérico, succínico, glutárico e adípico ⁶³.

Os maiores problemas são: a grande quantidade de cicloexano que precisa ser reciclada e a grande quantidade de base empregada na neutralização dos ácidos, além da dificuldade na separação e utilização dos subprodutos obtidos ⁶³.

A adição de ácido bórico à mistura oxidativa aumenta a conversão de cicloexano para 10 %, com 90 % de seletividade para cicloexanona e cicloexanol (c-ona:c-ol 1:9). Entretanto, o ácido bórico forma um precipitado com cicloexanol, que acarreta em alto custo operacional para o processo, devido à necessidade de separação e decomposição desta grande quantidade de sólido obtida, e a reciclagem do ácido bórico. Este método é utilizado somente pela Companhia Institut Français du Pétrole ⁶³.

Na Tabela 1 são apresentados alguns resultados obtidos utilizando metaloporfirinas livres como catalisador na oxidação do cicloexano. Nesta, o número de “turnover” é a frequência de transformação, dada pelo n° de moléculas de substrato transformadas por unidade de tempo, ou por um único sítio catalítico ⁶⁴.

Tabela 1: Exemplos de reações de oxidação do cicloexano, catalisadas por metaloporfirinas livres.

Catalisador	Doador de oxigênio	Tempo de reação	Rendimento(%)		Rendimento total ^a (%)	Números de “turnover”
			c-ol	c-ona		
CoTPFPP ^b	O ₂	24 h	18	72	90	220
MnTPFPP ^b	O ₂	24 h	13	65	78	180
RuTPFPP ^b	O ₂	24 h	7,0	78	85	180
FeTDCPP ^c	O ₂	----	100	0	100	---
FeTDCPCl ₈ P ^c	O ₂	----	67	33	100	---
FeTDCPBr ₈ ^c	O ₂	---	80	20	100	---
FeTTP ^d	PhIO	1 h	31	6	37	---
MnTPP ^e	PhIO	2h	---	---	17	---
MnTF ₅ PP ^e	PhIO	2h	---	---	9	---
FeTM4PYP ^f	PhIO	30 min	20	0	20	---
FeTPP ^f	PhIO	30 min	13	0	13	---
FeTTD2PyP ^f	PhIO	30 min	22	0	22	---
MnTDCPP ^g	O ₂	40 min	2,5	4,1	-----	16,5
FeTDCPP ^g	O ₂	40 min	2,5	2,1	-----	11,5
CoTDCPP ^g	O ₂	40 min	2,6	3,6	-----	15,5

a- Rendimento total c-ol + c-ona. b- Co^{II}, Mn^{III} e Ru^{III} meso-pentafluorofenil porfirina ³⁶. c- Fe^{III} 5,10,15,20, tetrakis(2,6 diclorofenil)porfirina, 5,10,15,20,tetrakis (2,6 diclorofenil)octa-β cloro porfirina e 5,10,15,20,tetrakis (2,6 diclorofenil)octa-β bromo porfirina ³⁹. d- Fe^{III} meso-tetra o-toluilporfirina ⁴³. e- Mn^{III} meso-tetrafenilporfirina e meso-tetra-pentafluorofenil-porfirina ²¹. f- Fe^{III} tetrakis (tetrametil-4-piridil)porfirina, meso-tetrafenilporfirina e tetrakis (tetradodecil-2-piridil) porfirina ⁴⁵. g- Mn^{III} e Fe^{III} tetrakis (orto-diclorofenil)porfirina, rendimento de c-ol e c-ona em mol x 10⁵ ⁴⁶ ⁶³.

Alguns resultados obtidos para a reação de oxidação do cicloexano utilizando metaloporfirinas imobilizadas ou encapsuladas estão dispostos na Tabela 2.

Tabela 2: Exemplos de reações de oxidação do cicloexano, catalisadas por metaloporfirinas imobilizadas ou encapsuladas.

Catalisador	Suporte	Doador de oxigênio	Tempo de reação	Rendimento(%)		Números de turnover
	inorgânico			c-ol	c-ona	
FeTM4PyP ^a	Sílica gel	PhIO	1 h	53	---	---
FeTM2PyP ^a	Sílica gel	PhIO	1 h	21	---	---
FeTTD2PyP ^a	Sílica gel	PhIO	1 h	21	---	---
FeTPP ^a	IPG ^b	PhIO	1 h	22	---	---
MnTMeP ^c	Zeólita Y	H ₂ O ₂	1 h	0,27	0,13	---
FeTMeP ^c	Zeólita Y	H ₂ O ₂	1 h	0,16	0,59	---
MnTMeP ^d	Zeólita Y	O ₂	40 min	1,3	1,6	7,2
FeTMeP ^d	Zeólita Y	O ₂	40 min	1,8	2,1	9,7
CoTMeP ^d	Zeólita Y	O ₂	40 min	2,0	3,9	14,7

a- Fe^{III} tetrakis (tetrametil-4-piridil)porfirina, tetrakis (tetrametil-2-piridil)porfirina, tetrakis (tetradodecil-2-piridil) porfirina e meso-tetrafenilporfirina ⁴⁵. b- Sílica gel funcionalizada com propil-imidazol. c- Fe^{II} e Mn^{II} meso-tetrametilporfirina, com rendimentos de c-ol e c-ona dados em mol/ mol de íons presentes na zeólita ⁵⁶. d- Mn^{III}, Fe^{III} e Co^{III} meso-tetrafenilporfirina, com rendimento de c-ol e c-ona em mol x 10⁵ ⁴⁶.

1.1.3 Imobilização de Metaloporfirinas

A imobilização de metaloporfirinas em suportes rígidos tem sido efetuada buscando obter um catalisador ideal que mimetize a alta especificidade e atividade do citocromo P-450 ⁵⁶.

Metaloporfirinas imobilizadas são utilizadas em reações de catálise heterogênea, onde o sistema catalítico é facilmente recuperado ao final de cada reação, por simples filtração ⁵⁷.

Além disso a imobilização impede a desativação do catalisador pela aproximação dos planos porfirínicos, que levam à formação de espécies diméricas ou oxidações intermoleculares ⁵⁷.

As metaloporfirinas podem ser imobilizadas por intercalação em materiais lamelares como argilas ^{41,52-54,65}, Sulfeto de molibdênio (MoS_2) ⁶⁶ e óxidos duplos lamelares ⁴¹, ou através de ancoragem na superfície de sólidos como sílica gel ^{50,51}, sílica gel funcionalizada ⁴⁵ e alumina ^{50,51}.

Recentemente, metaloporfirinas têm sido encapsuladas na supercavidade de zeólitas do tipo Y (NaY e NH_4Y) ^{46,56}. O encapsulamento é feito através do método “ship-in-a-bottle” ⁶¹, no qual os precursores para a formação do complexo, difundem-se através dos sistemas de poros da zeólita, e coordenam um íon de metal de transição, para formar a macromolécula dentro da cavidade; este complexo obtido fica então retido na supercavidade da zeólita e por isso é denominado complexo encapsulado.

As metaloporfirinas encapsuladas foram obtidas em concentração de cerca de 1 e 8 % em massa, com refluxo em metanol, utilizando os precursores para a formação da TMeP (pirrol e acetaldeído), na presença de zeólita Y contendo os íons, ferro, manganês e cobalto ^{46,56}.

O encapsulamento de metaloporfirinas em zeólitas se beneficia da seletividade e resistência as condições de catálise ⁶¹ oferecidas por este suporte inorgânico, em substituição às proteínas das enzimas P-450 ^{58,62}.

1.2 ZEÓLITAS

1.2.1 Definição e Propriedades

Zeólitas são aluminossilicatos hidratados, cristalinos e microporosos que contêm cátions de metais alcalinos ou alcalinos terrosos em sua composição ⁵⁸.

A presença de cátions na composição das zeólitas é justificada pela necessidade de balanço de carga da estrutura, produzida pela carga formal -1 das unidades AlO_2 (Figura 5) ⁴¹.

A arquitetura interna dos diversos minerais zeolíticos naturais e seus análogos sintéticos, é obtida por uma estrutura tridimensional, formada pela junção de blocos tetraédricos de SiO_4 e AlO_4 ; a estrutura final resultante, é uma macromolécula inorgânica cristalina. Na Figura 5 é representada a estrutura obtida pelo compartilhamento do átomo de oxigênio entre silício e alumínio (Al-O-Si) ⁶⁶.

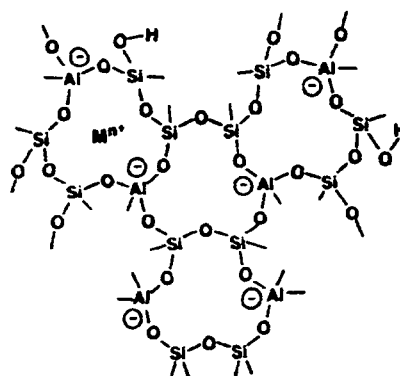


Figura 5: Representação bidimensional da estrutura zeolítica ⁶⁶.

Os blocos tetraédricos SiO_4 e AlO_4 , podem ser organizados em estrutura com truncamento octaédrico, produzindo a unidade sodalite ou β cavidade ⁶⁷, que serve de base para a obtenção de diferentes tipos de zeólitas, como pode ser observado na Figura 6 ^{58,68}.

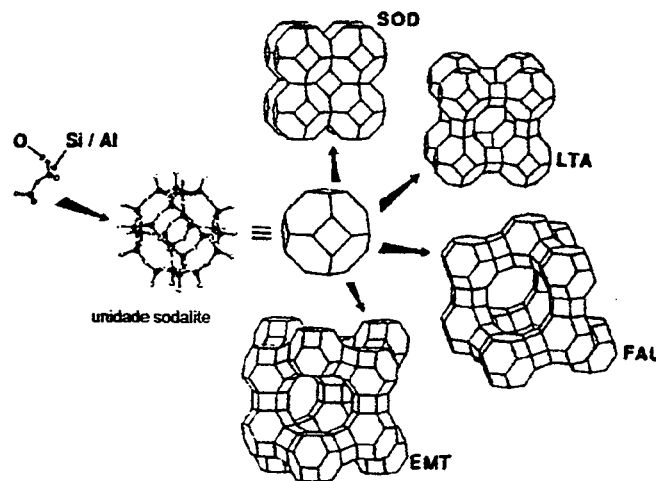


Figura 6: Representação da formação estrutural de zeólitas dos tipos: sodalita (SOD), LTA, faujasita (FAU) e faujasita hexagonal (EMT) ⁶⁹.

As zeólitas têm um sistema regular de poros com diâmetros que variam de 0,4 a 1,3 nm. O sistema de poros pode ser uni, bi ou tridimensional e por serem bem definidos capacitam as zeólitas a reconhecer, discriminar e organizar moléculas, com precisão inferior a 0,1 nm ⁵⁸.

A presença de canais e cavidades nas zeólitas, acessíveis somente a moléculas com a correta forma e dimensão ⁷⁰, possibilita sua ampla aplicação no refinamento de óleos, no craqueamento do petróleo, na indústria petroquímica e na obtenção de intermediários orgânicos ^{58,66,71}. Além disso, as zeólitas são também usadas, como adsorventes seletivos em processos de separação e purificação, e como substituintes do fosfato em detergentes ⁶⁸.

Os cátions que fazem parte da composição das zeólitas podem ser trocados por outros, pelo processo de troca iônica. Esta habilidade das zeólitas é utilizada por exemplo, na captura de íons cálcio e magnésio em águas duras ⁷².

Através do processo de troca iônica as zeólitas podem adsorver sais complexos ⁷² e sítios catalíticos ⁷³, que providenciam a base para catalisadores seletivos quanto a forma molecular ⁷⁰.

A capacidade das zeólitas de organizar e discriminar moléculas com grande precisão está baseada em suas propriedades de seletividade quanto a forma molecular. Esta seletividade pode estar relacionada com a forma das moléculas dos reagentes, dos produtos ou de um intermediário com estado de transição como ilustrado na Figura 7 ⁵⁸.

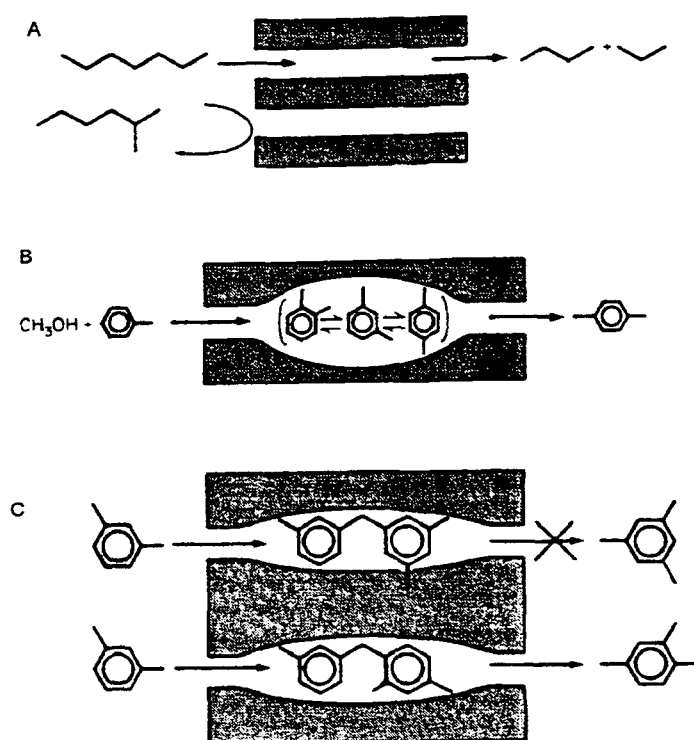


Figura 7: Esquema ilustrativo, da seletividade das zeólitas quanto a forma molecular: A- do reagente, B- do produto, C- do estado de transição ⁵⁸.

Um paralelo entre a química das zeólitas e sistemas de oxidação biológicos foi demonstrado no trabalho pioneiro de Herron e colaboradores em 1986 e 1987 ⁷⁰. Nestes trabalhos metalofalocianinas foram encapsuladas em zeólitas e utilizadas como catalisadores na oxidação de hidrocarbonetos ⁶¹.

As zeólitas mais utilizadas nos processos de encapsulamento de complexos são as do tipo X e Y, que são as versões sintéticas da zeólita natural faujasita ⁶¹. Na Tabela 3 são mostradas algumas características químicas e físicas destas zeólitas.

Tabela 3: Propriedades químicas e físicas de zeólitas ⁶⁶.

Tipo	Composição da célula unitária	Capacidade de troca		Si/Al	Volume da	Diâmetro
		iônica (meq/g)			célula unitária	cinético ^a
		hidratada	anidra		(nm ³)	(nm)
X	Na ₈₅ [(AlO ₂) ₈₅ (SiO ₂) ₁₀₆] .264 H ₂ O	4,7	6,4	1-1,5	15,36- 15,67	0,81
Y	Na ₅₆ [(AlO ₂) ₅₆ (SiO ₂) ₁₃₆] .250 H ₂ O	3,7	5,0	1,5-3,0	14,90-15,35	0,81

a- Expressa o tamanho dinâmico das espécies capazes de trafegar pelo sistema de poros da zeólita.

A célula unitária destas zeólitas contém 8 supercavidades e 8 unidades sodalite. O sistema de poros das zeólitas X e Y consiste de janelas circulares de aproximadamente 0,8 nm organizadas tetraedricamente para formar a supercavidade esférica de 1,3 nm (Figura 8) ⁶¹.

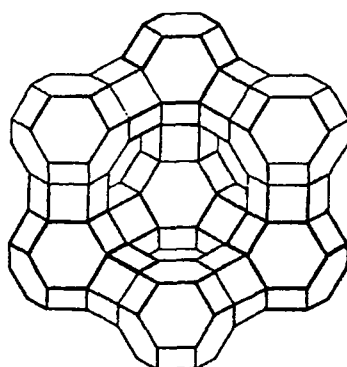


Figura 8: Representação tridimensional das zeólitas do tipo X e Y ⁶⁶.

1.2.2 Imobilização de Metalocomplexos em Zeólitas

As zeólitas mais utilizadas em processos de imobilização são aquelas com estruturas FAU (X e Y) e EMT (Figura 6), pois elas possuem supercavidades de aproximadamente 1,3 nm, capazes de acomodar, ainda que distorcidos, complexos grandes como ftalocianinas⁵⁸.

O encapsulamento de complexos de metais de transição na zeólita foi realizado pela primeira vez por Klier e colaboradores, como um método diferente para produzir peneiras moleculares com atividade redox^{58,74}.

As principais estratégias para o encapsulamento de metalocomplexos em zeólita são: por impedimento espacial, por retenção eletrostática ou imobilização por baixa solubilidade⁵⁸.

O encapsulamento de metalocomplexos é obtido por impedimento espacial, pela difusão dos constituintes de complexos maiores através do sistema de poros da zeólita. Quando o complexo é formado, no entanto, ele não é capaz de difundir pelo sistema de poros, ficando preso, como no caso de barcos em garrafas⁵⁸. Metaloftalocianinas e metaloporfirinas são exemplos deste tipo de encapsulamento.

O metalocomplexo pode ser retido por interação eletrostática formada com os ânions óxidos da superfície interna da zeólita, ou até mesmo, pela formação de ligações covalentes com grupos hidroxila da superfície. Em casos onde o complexo não está realmente preso na cavidade hidrofílica, este pode ser lixiviado da zeólita por solventes próticos ⁵⁸.

A zeólita pode ser vista como um segundo solvente, capaz de extrair moléculas de solventes volumosos, desta forma, a interação entre o complexo e a zeólita pode promover o encapsulamento devido à baixa solubilidade. Isto ocorre quando um complexo de dimensões apropriadas possui maior afinidade pela zeólita do que pelo solvente em que se encontra, sendo então adsorvido pela zeólita ⁵⁸.

O estudo da imobilização de metalocomplexos em zeólitas tem sido abordado por dois pontos de vista: 1- Na tentativa de aumentar o tempo de vida útil de catalisadores zeolíticos, alguns grupos de pesquisa, têm inserido na cavidade zeolítica metalocomplexos resistentes à oxidação, tais como: ftalocianinas, polipiridinas, porfirinas e bases de Schiff ⁵⁸. 2- Por outro lado, estes mesmos metalocomplexos sendo vistos como modelos sintéticos do citocromo P-450, têm se utilizado de qualidades da zeólitas (seletividade, robustez e resistência ao meio oxidante de catálise) para melhorar a eficiência de sistemas catalíticos, por mimetização das funções protéicas ⁴¹.

O encapsulamento na zeólita de metalocomplexos pré existentes, através de simples reação troca iônica, foi feito por Weckhuysen e colaboradores, utilizando complexos de cobre com aminoácidos e zeólita NaY; estes compostos foram caracterizados e estudados quanto a sua atividade catalítica, principalmente na oxidação do cicloexeno ^{75,76}.

Entretanto, os métodos de síntese mais usados para o encapsulamento são: a) método do ligante flexível, b) método de síntese template e c) método de síntese da zeólita ⁴¹.

Os complexos obtidos por estes métodos são chamados “ship-in-a-bottle”, porque uma vez formados na cavidade da zeólita, não podem sair sem que a estrutura zeolítica seja danificada ^{41,58}.

Dois princípios estão envolvidos nestes métodos de síntese “ship-in-a-bottle”: ou promove-se a síntese intrazeolítica, pela construção do metalocomplexo dentro da cavidade da zeólita (a e b), ou sintetiza-se a zeólita utilizando o metalocomplexo como agente diretor da estrutura (c).

O material de partida para os métodos a e b, é uma zeólita contendo íons de metal de transição, que podem estar coordenados por água, hidroxila ou óxidos da estrutura da zeólita ⁵⁸.

No método a, um ligante flexível capaz de difundir livremente pelo sistema de poros da zeólita, forma um complexo com o metal, muito grande para escapar da cavidade. Este método foi adaptado para o encapsulamento da base de Schiff, metal-Salen (Salen= N,N'- bis(salicilaldeído) etilenodiimina), pois os ligantes Salen oferecem boa flexibilidade. Complexos Salen de cobalto,

manganês, ferro, ródio, e paládio foram preparados de acordo com este método⁴¹.

Outro exemplo de encapsulamento usando ligante flexível são os complexos de bipyridina $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]$ e $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]$ obtidos em zeólita Y, pela reação da zeólita NaY trocada com $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, com bipyridina⁷⁷. Além destes outros complexos de ferro, manganês e cobre bipyridina foram preparados de modo similar⁵⁸.

O método de síntese template requer que os precursores para a formação do ligante difundam através da matriz zeolítica e ciclizem ao redor de um íon metálico residente (fixado por troca iônica), para formar o macrociclo que é muito grande para sair⁴¹. O encapsulamento de metaloftalocianinas e metaloporfirinas é obtido principalmente através deste método.

Exemplos de encapsulamento de metaloftalocianinas em zeólitas são numerosos. Neles os íons de metal transição são introduzido na zeólita, através de troca iônica com complexos do tipo $\text{M}(\text{CO})_n$ ou metallocenos, seguidos pela adição de excesso de 1,2-dicianobenzeno, que reage em temperaturas elevadas ($\cong 300^\circ\text{C}$) formando a metaloftalocianina na supercavidade (Figura 9)

78-80

A presença de íons de metal de transição na supercavidade que não estejam quelados por ftalocianina, pode ser grandemente reduzida pelo uso de complexos metallocenos ao invés de complexos do tipo $\text{M}(\text{CO})_n$; entretanto, grande quantidade ftalocianina permanece desmetalada.

Herron e colaboradores foram os pioneiros no encapsulamento de metalocomplexos em zeólitas utilizando o método template. Eles misturaram ftalonitrila com a zeólita (NaY e NaX) contendo íons de Fe^{II} , em “glove box” sob atmosfera inerte. Esta mistura foi aquecida a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a massa fundida foi agitada por 4 h sendo então resfriada a temperatura ambiente. O pó azul esverdeado resultante foi lavado exaustivamente com acetona e metanol em extrator Soxhlet para remover o excesso de ftalonitrila, e em seguida foi testado quanto a sua atividade catalítica na oxidação de alcanos na presença de iodosobenzeno como doador de oxigênio ⁵⁹.

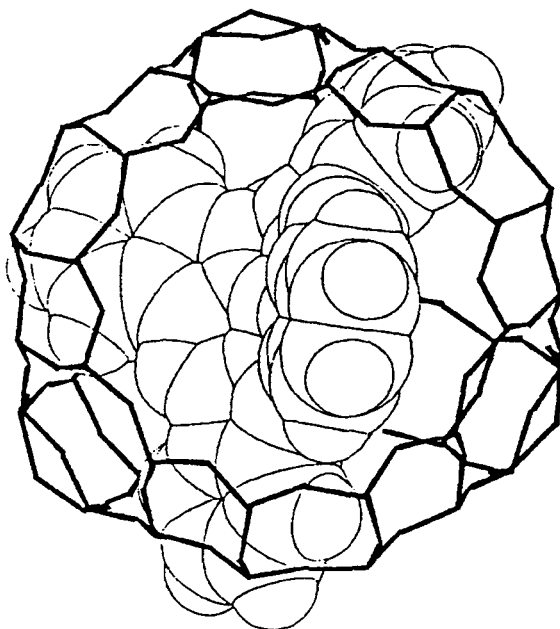


Figura 9: Ftalocianina de ferro encapsulada na zeólita NaY ⁶¹.

Existem poucos exemplos de combinação zeólita/ metal/ porfirina, provavelmente devido ao seu tamanho e dificuldade para síntese *in situ* ⁵⁸. O tamanho estimado para a ferroftalocianina é de aproximadamente 1,5 nm, no entanto, para a ferro-tetrafenilporfirina este é estimado em 1,7 nm ⁶².

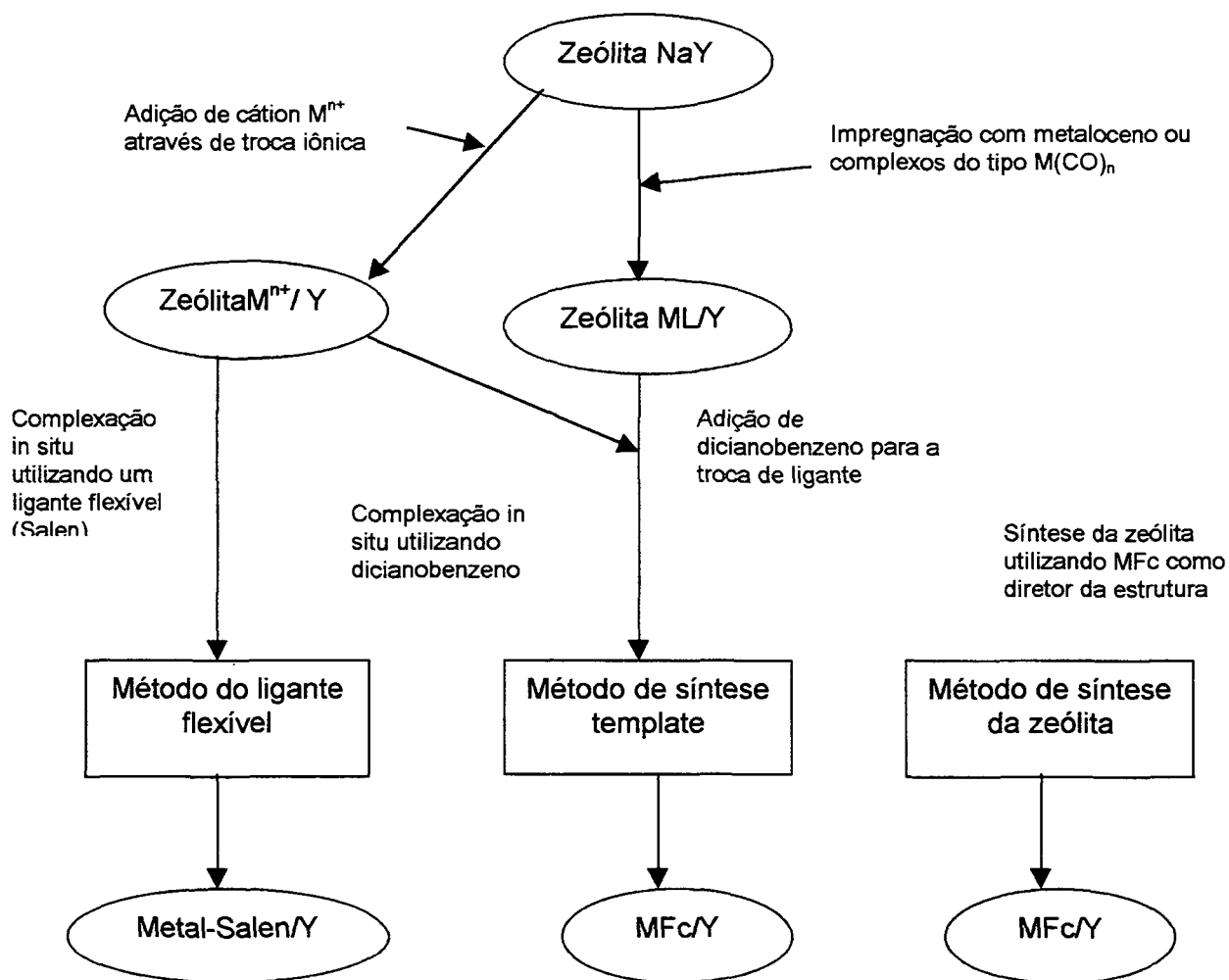
Além disso, o uso de diferentes reagentes precursores para a obtenção da porfirina (pirrol e aldeído), comparado ao único reagente precursor da ftalocianina (1,2- dicianobenzeno), pode contribuir significativamente para a formação de subprodutos.

Entretanto, cobalto, manganês e ferro-tetrametilporfirina foram encapsuladas na zeólita NaY pelo método template, por reação em metanol de excesso pirrol e acetaldeído, com a zeólita Y contendo os íons, ferro, manganês e cobalto, sob refluxo e atmosfera inerte. Os compostos assim obtidos foram submetidos a lavagem em extrator Soxhlet, e em seguida testados quanto a sua atividade catalítica na reação de oxidação de alcanos na presença de iodosobenzeno como doador de oxigênio ^{46,56}.

O método mais recente para o encapsulamento de metalocomplexo em zeólitas, é o de síntese da zeólita (c). Neste método o metalocomplexo a ser encapsulado é adicionado no sistema de síntese da zeólita, durante sua cristalização e atua como um diretor da estrutura (template), apresentando a vantagem de que complexo tem coordenação pré determinada ⁴¹.

Complexos de ftalocianinas de Fe, Co, Cu, Ni, e Ru têm sido encapsulados na zeólita NaX, pelo método de síntese da zeólita, por reação das metaloftalocianinas como os óxidos formadores da zeólita NaY^{79,81-83}.

No esquema a seguir são sumarizadas as diferentes rotas para o encapsulamento de metalocomplexos em zeólitas, no qual M^{n+} é um íon de metal de transição e Fc significa ftalocianina⁴¹.



2 OBJETIVOS

Neste trabalho buscou-se através do método de síntese “ship-in-a-bottle” obter e caracterizar as metaloporfirinas CuTPP, CuTMeP, FeTPP, FeTMeP e VOTPP (Figura 10) encapsuladas na cavidade de zeólita NaY.

Para fins comparativos as metaloporfirinas MnTM4PyP⁴⁺, CoTM4PyP⁴⁺ e FeTM4PyP⁵⁺ imobilizadas na zeólita NaY por atração eletrostática foram obtidas e estudadas (Figura 11).

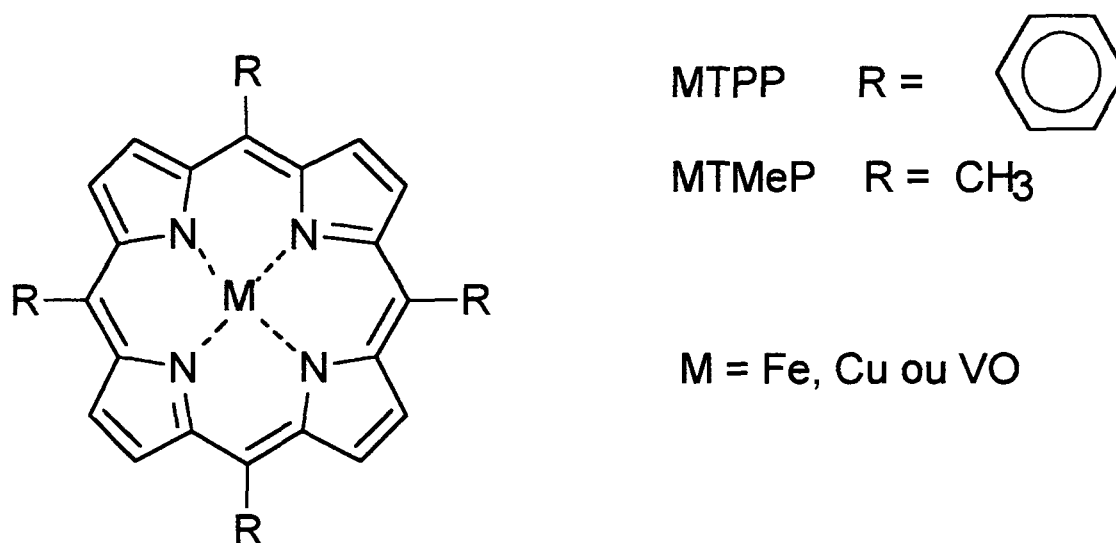


Figura 10: Metaloporfirinas de Cu^{II}, Fe^{III} e VO^{II}.

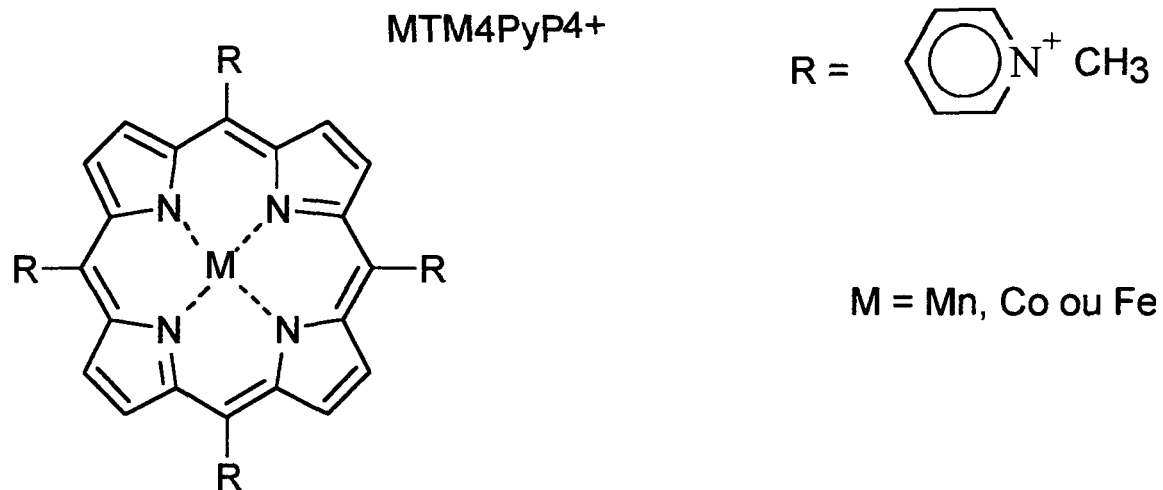


Figura 11: Metaloporfirinas de Mn^{II} , Co^{II} e Fe^{III} .

As metaloporfirinas encapsuladas na zeólita NaY foram também analisadas quanto à atividade catalítica em reações de oxidação do cicloexano na presença de iodosobenzeno como doador de oxigênio (Figura 12).

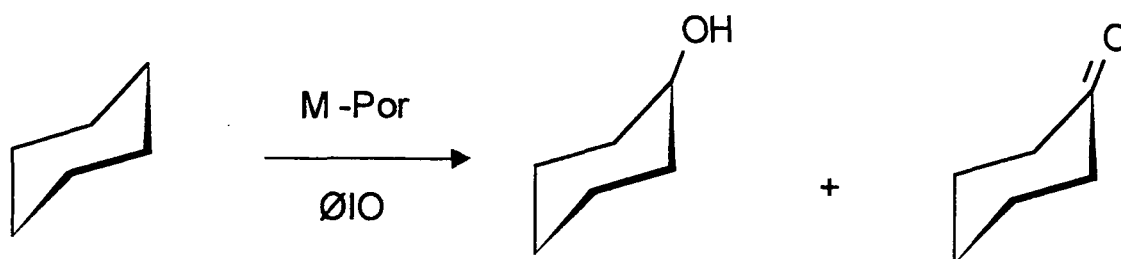


Figura 12: Reação de oxidação do cicloexano.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 REAGENTES E SOLVENTES EMPREGADOS

Reagentes de grau comercial foram usados neste trabalho. Metanol, benzaldeído, diclorometano e pirrol foram tratados e destilados. Ácido propiônico e acetaldeído foram destilados através de métodos convencionais. Todos os solventes foram armazenados juntamente com peneiras moleculares ativadas de 0,3 nm ou 0,4 nm.

Para a troca iônica foram utilizadas soluções dos sais $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Cinética Química), $\text{FeCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Sigma) e $\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Merck). A zeólita NaY (código PP 0446) utilizada neste trabalho foi gentilmente cedida pelo CENPES-Petrobrás.

3.1.1 Tratamento de reagentes e solventes

3.1.1.1 Tratamento de diclorometano ⁸⁴

O diclorometano foi destilado em sistema convencional de destilação, sendo desprezados os primeiros 20 mL. Foi então recolhido em frasco contendo peneira molecular de 4Å pré ativada.

3.1.1.2 Tratamento de pirrol⁸⁵

O pirrol foi seco com sulfato de cálcio e destilado à pressão reduzida, em seguida foi armazenado em frasco âmbar contendo peneira molecular de 3 Å, refrigerado e em atmosfera de argônio.

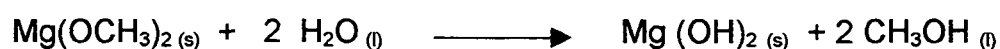
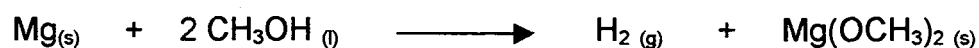
3.1.1.3 Tratamento de benzaldeído⁸⁴

O benzaldeído foi lavado com solução de bicarbonato de sódio a 10 %, destilado à pressão reduzida , e armazenado juntamente com peneira molecular de 3 Å.

3.1.1.4 Tratamento de metanol⁸⁴

O metanol foi tratado segundo adaptação do método de Lund e Bjerrum, 1931.

Os procedimentos envolvem as seguintes reações:



Em balão de 3 bocas (1L) conectado a um sistema de refluxo e destilação, foram colocados 5 g de aparas de magnésio secas e limpas, 0,5 g de iodo e 50 mL de metanol.

A mistura foi aquecida até que a coloração do iodo desaparecesse. Em seguida foram adicionados 800 mL de metanol, e a mistura foi deixada em refluxo por 30 min .

O metanol foi destilado e armazenado em frasco limpo e seco, contendo pequena quantidade de peneira molecular de 3Å pré ativada.

3.2 Cromatografia em coluna e em camada delgada

3.2.1 Preparação de placas para cromatografia em camada delgada

Para acompanhar os processos de síntese de porfirinas, foram preparadas placas cromatográficas de sílica gel.

As placas de vidro 7,5 × 2,0 cm foram mergulhadas em suspensão de sílica gel em clorofórmio sob agitação magnética.

Após obter-se a espessura desejada do suporte, as placas foram secas em estufa por cerca de 3 h a 80 °C e armazenadas em dessecador.

3.2.2 Preparação de colunas cromatográficas

As colunas cromatográficas foram preparadas para purificar os sobrenadantes das reações de síntese, utilizando colunas de vidro de 34 x 3,5 cm. Pequena quantidade de algodão ou lã de vidro foi colocada na parte inferior da coluna para evitar a passagem de sílica gel e o eluato. Em seguida, uma suspensão de sílica gel em diclorometano foi preparada e vertida nesta coluna de vidro, até a quantidade desejada.

A mistura a ser separada foi dissolvida em diclorometano e eluída através da coluna cromatográfica, utilizando frequentemente, diclorometano ou misturas deste com metanol como eluentes.

3.3 REAÇÕES DE TROCA IÔNICA

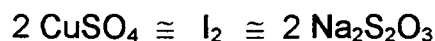
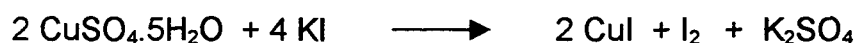
3.3.1 Isotermas de Adsorção

A reação de encapsulamento realizada previamente, utilizando zeólita contendo excesso de íons Cu^{II} (Cuzeo-a), produziu grande quantidade de metaloporfirinas externas à cavidade, que dificultou a purificação e a análise do sólido (CuTPPzeo1a).

Para evitar a formação de metaloporfirinas em solução durante a reação de encapsulamento, foram construídas isotermas de adsorção a temperatura ambiente, a fim de determinar o ponto de saturação da zeólita NaY pelo íons Cu^{II} e Fe^{II} e trabalhar abaixo deste.

3.3.1.1 Isoterma de Adsorção para Cu^{II}

Em 50 mL de soluções de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1,0 a 4,0 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) foram adicionadas 0,1g de zeólita NaY e deixadas sob agitação magnética durante 1 hora, seguidas por filtração e lavagem com 50 mL de água deionizada, para purificar o sólido. O sobrenadante foi analisado por titulação iodométrica ⁸⁷ segundo a reação a seguir (onde a dosagem de iodo é proporcional a quantidade de íons Cu^{II} na solução) e o sólido foi submetido à análise pela técnica de Absorção Atômica.



3.3.1.2 Isoterma de Adsorção para Fe^{II}

Para a obtenção da isoterma de adsorção para Fe^{II} todo o experimento foi realizado em sistema fechado e sob atmosfera de argônio, devido à instabilidade deste íon em relação ao oxigênio presente no ar.

Soluções de FeCl₂.xH₂O com concentração entre 0,13 e 30 mmol.L⁻¹ em meio ácido (pH entre 3,8-4,0), foram preparadas com água destilada, deionizada, fervida e desaerada por aproximadamente 3 horas e 30 minutos⁸⁶. O volume de 50 mL destas soluções foram colocadas sob agitação em agitador do tipo “shake”, com 0,1 g de zeólita NaY por 1 hora, em erlenmeyer previamente desaerado e fechado.

O produto sólido obtido foi separado por filtração, lavado com água previamente tratada, seco em estufa (80 °C) e submetido a análise por Espectroscopia de Absorção Atômica. Uma alíquota dos filtrados obtidos, foi oxidada com H₂SO₄ e KMnO₄ e após reação com excesso de NaSCN, o complexo obtido [Fe(SCN)₆]³⁺ foi analisado por Espectroscopia Eletrônica UV-

Vis⁸⁷ ($\lambda_{\text{máx}} = 478 \text{ nm}$ - $\epsilon \cong 1078 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). Estes resultados foram comparados utilizando uma curva calibração previamente preparada^{*}.

3.3.2 Obtenção de Cu^{II}, Fe^{II} e VO^{II} na zeólita

A zeólita contendo os íons Cu^{II}, Fe^{II} e VO^{II} foi obtida através de procedimentos de troca iônica, a temperatura ambiente e agitação magnética segundo a reação:



^{*} Não foi construída isoterma de adsorção, para o íon vanadilo, que também é objeto de estudo deste trabalho (ver item 4.1.2), devido ao baixo teor deste íon, presente na zeólita após a reação de troca iônica, mesmo quando foi utilizada alta concentração do íon na solução de partida.

3.3.2.1 Cobrezeólita

Para trocas iônicas de Cu^{II} na zeólita NaY foram usadas concentrações de sal de cobre para obter produtos com 1,2%, 2,4% e 13% de íons cobre em massa de produto zeolítico após a reação de troca iônica. Estes sólidos obtidos foram chamados de Cuzeo-**a** (13%), Cuzeo-**b** (1,2%) e Cuzeo-**c** (2,4%).

Cuzeo-**a**: Cerca de 250 mL de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($4,3 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) e 5,0 g de zeólita NaY foram agitadas por 2 horas a temperatura ambiente.

Cuzeo-**b**: Cerca de 130 mL de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($1,2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) e 8,0 g de zeólita foram agitados por 1 hora a temperatura ambiente.

Cuzeo-**c**: Cerca de 250 mL de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($2,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) e 20,0 g de zeólita foram agitados por 1 hora a temperatura ambiente.

Os sólidos azul claro obtidos para Cuzeo-**a**, **b** e **c** foram separados por centrifugação, lavados com água deionizada e secos a 80°C por aproximadamente 12 horas.

3.3.2.2 Ferrozeólita

Foi necessário preparar um sistema com atmosfera de argônio para trocar os íons sódio da zeólita por Fe^{II} , pois o produto da troca iônica também é bastante sensível ao oxigênio presente no ar. Por isso, todo este experimento foi realizado em ambiente fechado, em “glove bag” sob atmosfera e borbulhamento de argônio. Além disso, foi utilizada para este procedimento, água destilada, deionizada, fervida e desaerada por pelo menos 3 horas.

O produto sólido obtido foi denominado Fezeo, e este foi preparado utilizando um balão de 3 bocas instalado dentro do “glove bag”, onde 8,0 g de zeólita NaY suspensa em 300 mL de água tratada e 0,15 mL de HCl concentrado ⁸⁶ foi deixada sobre fluxo de argônio por 2 horas. Enquanto isso, uma solução de $\text{FeCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ foi preparada utilizando 1,6 g do sal de Fe^{II} em 160 mL de água tratada e 0,1 mL de HCl concentrado. Esta solução foi adicionada ao sistema da zeólita NaY e a suspensão foi agitada por 1 hora sempre sobre atmosfera de argônio.

Esta suspensão foi então filtrada, lavada com pequenas porções de água e o sólido foi transferido para um tubo de vidro, desaerado com fluxo de argônio, selado e levado para secagem em aparato Abderhalden.

O sólido obtido era branco levemente esverdeado, provavelmente devido à baixa concentração de íons de Fe^{II} utilizada, visto que eram esperados cerca de 4 % de íons Fe^{II} presentes na zeólita após a troca iônica. Com o uso deste processo de secagem, foi obtido além de sólido branco esverdeado, outro sólido

alaranjado no fundo do tubo, por ser esta a região de maior aquecimento. No entanto, foi possível separá-los e o sólido esverdeado foi utilizado para reação de encapsulamento da ferroporfirina, imediatamente após a secagem.

3.3.2.3 Vanadilozeólita

Para a troca iônica dos íons sódio da zeólita NaY por íons vanadilo, foi utilizada uma concentração de VO^{II} para a obtenção de cerca de 13 % destes íons no produto obtido após a reação de troca iônica.

Este produto foi denominado VOzeo e foi preparado a partir de 40 mL de solução de $\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($1,80 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$) e 2,0 g de zeólita NaY, sob agitação magnética por 2 horas a temperatura ambiente. A solução inicialmente azul tornou-se verde clara durante a agitação, enquanto que o sólido branco tornou-se azul claro. O sólido foi separado por centrifugação, lavado com pequenas porções de água deionizada e seco a 80°C por cerca de 12 horas. A solução resultante não estava descolorida, indicando que nem todos os íons sódio puderam ser trocados por VO^{II} , mesmo pela utilização de grande quantidade destes íons.

3.4 REAÇÕES DE SÍNTESE DE METALOPORFIRINAS NA CAVIDADE DA ZEÓLITA (ENCAPSULAMENTO)

3.4.1 Encapsulamento de cobreporfirinas em zeólita NaY

Para escolher o melhor método para a síntese metaloporfirina na cavidade zeolítica, foram utilizados sistemas (Cuzeo-**b** e Cuzeo-**c**) diluídos em termos de íons metálicos, e adaptações de métodos descritos na literatura para a síntese de porfirinas ^{4,9,56}, utilizando como solvente: ácido propiônico (**1**), diclorometano (**2**) ou metanol (**3**).

3.4.1.1 Reações de síntese utilizando os sólidos Cuzeo-b e Cuzeo-c em ácido propiônico

Os produtos obtidos por reação em ácido propiônico foram denominados: CuTPPzeo**1b**, CuTPPzeo**1c**, CuTMePzeo**1b** e CuTMePzeo**1c**. Estes foram preparados utilizando balões de 100 mL de três bocas, através de reações entre pirrol e benzaldeído para a síntese da TPP ou pirrol e acetaldeído para a síntese da TMeP (Tabela 4), na presença dos sólidos Cuzeo-**b** ou Cuzeo-**c**.

As suspensões foram agitadas sob refluxo em banho de óleo, a 140 °C por 2 horas. Os sólidos escuros obtidos em cada reação de encapsulamento, foram separados por centrifugação, lavados com diclorometano e submetidos a

extração em Soxhlet com diclorometano para remoção de compostos adsorvidos na superfície externa da zeólita, até que no espectro UV-Vis destes extratos não houvesse mais a presença de bandas características de metaloporfirina.

3.4.1.2 Reações de síntese utilizando os sólidos Cuzeo-b e Cuzeo-c em diclorometano

Os produtos obtidos por reação em diclorometano foram denominados: CuTPPzeo**2b**, CuTPPzeo**2c**, CuTMePzeo**2b** e CuTMePzeo**2c** e foram preparados utilizando balões de 150 mL de três bocas, fechado com septos de borracha contendo entrada para fluxo de argônio e adaptado a condensador de refluxo. As suspensões foram obtidas pela mistura de Cuzeo-**b** (ou Cuzeo-**c**), pirrol e benzaldeído para a síntese da TPP ou pirrol e acetaldeído para a síntese da TMeP, em diclorometano (Tabela 4).

As suspensões foram agitadas na ausência de luz por 10 minutos e em seguida, foi adicionada com uma seringa, solução de $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (0,12 mmol para a síntese usando Cuzeo-**b** e 0,24-1,17 mmol para a síntese utilizando Cuzeo-**c**).

Estas suspensões foram agitadas por 2 horas a temperatura ambiente e a evolução das reações foi monitorada através de reação de alíquota de 50 μL do sobrenadante com excesso de DDQ, seguida por análise por Espectroscopia Eletrônica UV-Vis.

Após este tempo, foi adicionado 0,2 g de DDQ a cada um dos sistemas de sínteses **b** e 0,4 g de DDQ a cada um das sínteses **c**, que imediatamente tornaram-se escuros, ficando estas suspensões sob refluxo em banho da água a 45 °C por 1 hora. Os sólidos escuros obtidos em cada reação de encapsulamento, foram separados por centrifugação e lavados com diclorometano e metanol em extrator Soxhlet, para remover compostos adsorvidos na superfície externa da zeólita.

3.4.1.3 Reações de síntese utilizando os sólidos Cuzeo-b e Cuzeo-c em metanol

Os produtos obtidos por reação em metanol foram denominados: CuTPPzeo**3b**, CuTPPzeo**3c**, CuTMePzeo**3b** e CuTMePzeo**3c** e foram preparados em balões de 100 mL de três bocas, fechados com septos de borracha contendo entrada para fluxo de argônio e adaptado a condensador de refluxo.

O metanol usado nestas reações foi previamente desaerado por 40 minutos. O sólido Cuzeo-**b** (ou Cuzeo-**c**), além de pirrol e benzaldeído foram utilizados para a síntese da TPP e pirrol e acetaldeído para a síntese da TMeP (Tabela 4). Para a reação de encapsulamento utilizando o sólido Cuzeo-**c** foi empregado um excesso de pirrol e aldeído de cerca de 3 vezes (Tabela 4), devido ao baixo rendimento esperado para este tipo de reação.

As suspensões obtidas foram agitadas sob refluxo em banho de água, a 65 °C por 2 horas. Em seguida, os sistemas **b** e **c** foram deixados em repouso por 16-13 horas respectivamente. Após este tempo, os produtos sólidos obtidos foram filtrados e lavados com diclorometano e metanol, em extrator Soxhlet para remoção dos compostos adsorvidos na superfície externa da zeólita.

Após purificação por extração contínua em Soxhlet e secagem em estufa a 80 °C por aproximadamente 12 horas, os sólidos zeolíticos (itens 3.4.1.1-3.4.1.4) (Tabela 6) foram caracterizados utilizando as técnicas: Espectroscopia Eletrônica UV- Vis, Espectroscopia Vibracional FT-IR, Ressonância Paramagnética Eletrônica, Microscopia Eletrônica de Varredura e Difração de Raio X, para investigar qual foi o método mais apropriado para o encapsulamento de metaloporfirinas em zeólita NaY .

Tabela 4: Quantidades empregadas nas reações de encapsulamento

COMPOSTOS	CuzeoX	Solvente ^a	<u>Pirrol</u>			<u>Aldeído^b</u>			Tempo de extração em Soxhlet (h)
	(g)	(mL)	Vol. (μL) - Quantidade de matéria (mmol)			Vol. (μL) - Quantidade de matéria (mmol)			
CuTPPzeo1b	1,5	10	83	-	1,2	122	-	1,2	23
CuTMePzeo1b	1,5	10	83	-	1,2	65	-	1,2	13
CuTPPzeo1c	1,5	12	162	-	2,3	239	-	2,3	30
CuTMePzeo1c	1,5	12	162	-	2,3	128	-	2,3	26
CuTPPzeo2b	1,5	120	83	-	1,2	122	-	1,2	32
CuTMePzeo2b	1,5	120	83	-	1,2	65	-	1,2	32
CuTPPzeo2c	1,5	210	162	-	2,3	239	-	2,3	65
CuTMePzeo2c	1,5	210	162	-	2,3	128	-	2,3	65
CuTPPzeo3b	1,0	5	83	-	1,2	122	-	1,2	22
CuTMePzeo3b	1,0	5	83	-	1,2	65	-	1,2	22
CuTPPzeo3c	1,5	16	497	-	7,2	734	-	7,2	22
CuTMePzeo3c	1,5	16	497	-	7,2	393	-	7,2	22

a- Os solventes empregados foram ácido propiônico (1), diclorometano (2) ou metanol (3). b- O benzaldeído foi utilizado na síntese de TPP e o acetaldeído na síntese da TMeP.

3.4.1.4 Reação de síntese utilizando o sólido Cuzeo-a em ácido propiônico

O composto sólido obtido pela reação de síntese da porfirina TPP em ácido propiônico, na presença do sólido Cuzeo-a, foi denominado CuTPPzeo1a, que foi preparado através da mistura de 2,0 g de Cuzeo-a, 25 mL de ácido propiônico destilado, 450 μ L (6,5 mmol) de pirrol recém destilado e 660 μ L (6,5 mmol) de benzaldeído em balão de 100 mL de três bocas. Esta suspensão foi mantida por 18 horas sob refluxo em banho de óleo a 140 °C, sob agitação magnética.

Em poucos minutos (13-15 min) foi possível observar o escurecimento do sobrenadante e após 18 horas de refluxo o sólido escuro obtido foi separado por centrifugação e lavado algumas vezes com diclorometano para remover materiais adsorvidos na superfície externa da zeólita. Em seguida foi também lavado em Soxhlet por extração contínua com diclorometano por 50 horas, até que o extrato não contivesse mais metaloporfirina, como foi possível observar por Espectroscopia Eletrônica UV-Vis.

Paralelamente a esta reação de encapsulamento, foi realizada outra, em aparato similar ao utilizado acima, com as mesmas quantidades de pirrol e benzaldeído, em ácido propiônico. Porém, neste caso foi empregada a zeólita NaY (sem íons Cu^{II}) e o produto obtido foi nomeado de TPPzeo1. Este sólido foi submetido a extração contínua em Soxhlet por 15 horas com diclorometano.

3.4.2 Encapsulamento de ferroporfirinas em zeólita NaY

Os compostos sólidos obtidos utilizando o composto Fezeo, em ácido propiônico foram chamados de FeTPPzeo1 e FeTMePzeo1 e foram preparados a partir da mistura de 1,5 g de Fezeo recém preparada, 650 μ L de pirrol e 960 μ L de benzaldeído para a síntese da TPP ou 650 μ L (9,4 mmol) de pirrol e 500 μ L (9,4 mmol) de acetaldeído para a síntese da TMeP, em 45 mL de ácido propiônico (previamente desaerado por 3 horas), em frasco selado com septo de borracha, contendo uma entrada para fluxo de argônio e adaptado a condensador de refluxo.

Estas suspensões foram agitadas sob refluxo em banho de glicerina, a 130 °C por 18 horas. Em seguida foram centrifugadas para separação dos sólidos e estes foram submetidos a extração em Soxhlet com diclorometano e metanol, por 160 e 100 horas respectivamente.

3.4.3 Encapsulamento de vanadioporfirina em zeólita NaY

A reação de síntese da porfirina TPP, em ácido propiônico, na presença do sólido VOzeo, produziu o composto que foi chamado de VOTPPzeo1. Para o seu preparo 1,2 g de VOzeo, 660 μ L (9,5 mmol) de pirrol e 960 μ L (9,5 mmol) de benzaldeído, foram adicionados a 20 mL de ácido propiônico, presente em balão de três bocas.

Esta suspensão foi agitada por 16 h sob refluxo em banho de óleo a 140°C. O sólido obtido foi lavado algumas vezes com diclorometano e centrifugado para separação, em seguida este foi submetido a extração em Soxhlet com diclorometano e metanol por 52 horas, para remoção de compostos adsorvidos na superfície externa da zeólita.

A evolução das reações descritas no item 3.4, foi acompanhada pela retirada de amostras dos sobrenadantes e análise por Espectroscopia Eletrônica UV-Vis, para investigar a formação de porfirina ou metaloporfirina nestes sistemas. Além disso a análise destas amostras cromatografadas em placas de sílica gel, em lâmpada Ultravioleta-visível (SPECTROLINE ENF 260 C), foi realizada para auxiliar na caracterização da porfirina ou metaloporfirina.

Após purificação por extração contínua em Soxhlet e secagem em estufa a 80 °C por cerca de 12 horas, os sólidos zeolíticos obtidos (Tabela 6) foram caracterizados por análises utilizando as técnicas: Espectroscopia Eletrônica UV- Vis, Espectroscopia Vibracional FT-IR, Ressonância Paramagnética Eletrônica, Microscopia Eletrônica de Varredura, Análise Química Elementar, Espectrofotometria de Absorção Atômica, Difração de Raio X, Análise Térmica e Ressonância Magnética Nuclear de Carbono.

3.5 REAÇÕES DE IMOBILIZAÇÃO DE METALORFIRINAS NA ZEÓLITA

3.5.1 Imobilização de metaloporfirinas carregadas em zeólita

Utilizando 3 balões volumétricos de 10 mL foram preparadas soluções ($\sim 10^{-5}$ mol. L⁻¹) em metanol, das seguintes metaloporfirinas MnTM4PyP⁴⁺, CoTM4PyP⁴⁺, FeTM4PyP⁵⁺.

Foram adicionados 4 mL de cada solução a 0,2 g de zeólita NaY e estas suspensões ficaram sob agitação magnética por 17 minutos.

Após decantação dos sólidos, foram registrados espectros UV-Vis de cada sobrenadante, para acompanhar a evolução da imobilização destas metaloporfirinas, através de comparação com os espectros das soluções iniciais.

3.5.2 Imobilização de metaloporfirinas neutras em zeólita

Utilizando 3 balões volumétricos de 5 mL foram preparadas soluções ($\sim 10^{-5}$ mol. L⁻¹) em metanol, das seguintes metaloporfirinas MnTPP, CoTPP, FeTPPCI.

Foram adicionados 5 mL das soluções a 0,2 g de zeólita NaY. Cada mistura foi agitada por tempo controlado (30 e 60 min).

As imobilizações foram acompanhadas por análises dos sobrenadantes utilizando a Espectroscopia Eletrônica UV-Vis.

Após imobilização todos os sólidos zeolíticos (itens 3.5.1 e 3.5.2) foram lavados com metanol, para que o excesso de metaloporfirina, não aderido, fosse retirado. Depois disso os sólidos foram secos em estufa a 50 °C e armazenados em pequenos frascos com tampa rosqueada.

3.6 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS

3.6.1 Espectroscopia Eletrônica na região Ultravioleta-visível (UV-Vis)

3.6.1.1 Análise dos sobrenadantes

Os espectros UV-Vis foram registrados de 200 a 800 nm, usando um Espectrofotômetro de Absorção UV-Vis HP8452 A Diode Array.

Os sobrenadantes, extratos e frações de coluna cromatográfica, foram analisados em celas de quartzo, após diluição em diclorometano ou metanol.

3.6.1.2 Análise dos sólidos

Os espectros UV-Vis dos sólidos zeolíticos (Tabela 6) foram registrados na faixa de 200 a 800 nm, usando um Espectrofotômetro de Absorção UV-Vis HP8452 A Diode Array.

Amostras destes produtos sólidos das reações de encapsulamento (15-45 mg), foram maceradas com cerca de 17 mg de nujol, em gral e as emulsões obtidas foram analisadas entre placas de quartzo.

A destruição da estrutura zeolítica dos produtos sólidos foi realizada com H_2SO_4 concentrado: cerca de 1- 10 mg de sólido zeolítico foi dissolvido em ácido e analisado em cela de quartzo. Após diluição desta mistura ácida com água e extração do conteúdo orgânico com diclorometano, os extratos foram analisados em cela de quartzo.

3.6.2 Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

Medidas de RPE foram realizadas em Espectrômetro BRUKER ESP 300E, em banda X (9,5 GHz) a 293 ou 77K usando N_2 líquido.

As amostras dos sólidos zeolíticos obtidos nas reações de troca iônica e das reações de encapsulamento (Tabela 6) foram inseridas em tubos de quartzo de 18 x 0,3 cm para análise. Estes tubos foram rigorosamente limpos com papel apropriado, para evitar contaminações no equipamento, por íons paramagnéticos. Além disso, foi evitado o trabalho com sistemas de Cu^{II} , Fe^{III} e VO^{II} , ao mesmo tempo, a fim de desfavorecer contaminações.

Após purificação do sobrenadante da reação de encapsulamento (item 3.4.1.4) a CuTPP obtida foi analisada em solução congelada ($\approx 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) em N_2 líquido.

O composto CuTMeP obtido por metalação da TMeP com íons de Cu^{II}, também foi analisado em solução congelada em N₂ líquido.

Para obter os parâmetros de RPE dos compostos de VO^{II}, foi utilizado o programa Simfonia[®] (BRUKER) para simulação de espectros, devido à complexidade das linhas obtidas nas medidas por RPE.

3.6.3 Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho (FTIR)

Espectros de FTIR qualitativos foram registrados em um equipamento BOMEM-MB, pelo preparo de pastilhas de KBr contendo os sólidos zeolíticos ou as metaloporfirinas livres (não imobilizadas), com relação aleatória de massa, buscando obter o melhor espectro possível, adequando às variações de concentração nestes sólidos.

As amostras dos sólidos zeolíticos (Tabela 6), foram analisadas com acúmulo de 10 a 60 espectros, que não alterou significativamente o espectro obtido.

3.6.4 Difração de Raio X de pó (DRX)

Medidas de DRX foram feitas em um difratômetro convencional de Raio-X PHILIPS – 1730, usando radiação X monocromática $K\alpha$ de Cu e Co com comprimentos de onda de 0,154 e 0,179 nm, respectivamente, e com geometria Bragg-Bretano em um modo de varredura $\theta - 2\theta$; um monocromador LiF- (200) foi instalado entre as amostras e o detector de raio-X, devido à radiação branca incidente na amostra.

Amostras dos sólidos zeolíticos (Tabela 6) foram analisadas após prensagem em placa de vidro contendo pequena quantidade de graxa, usada como suporte.

3.6.5 Espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA)

Análise por EAA foram realizadas em Espectrofotômetro de Absorção Atômica PERKIN ELMER 4100 –1319 no Laboratório Central da COPEL, por dissolução de quantidades conhecidas de material zeolítico em bomba digestora ácida PARR com HF, e usando o método da chama.

As amostras dos sólidos zeolíticos (Tabela 6), foram analisadas por esta técnica e os resultados desta análise são expressos em % de metal em massa.

3.6.6 Análise Química Elementar (AQ)

A AQ foi realizada em Analisador elementar PERKIN ELMER 240C, no Laboratório Central da COPEL, para determinar os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio nos produtos sólidos das reações de encapsulamento e nos compostos imobilizados na zeólita (Tabela 6).

Os resultados desta análise são expressos em % de C, H e N em massa, presentes nestes sólidos zeolíticos.

3.6.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias eletrônicas foram obtidas em Microscópio Eletrônico de Varredura PHILIPS XL 30, no Laboratório Central da COPEL. Pequena quantidade de amostra dos sólidos zeolíticos (Tabela 6) foi presa ao suporte para análise, utilizando uma fita adesiva (3M).

Este sólido preso à fita foi metalizado com pequena camada de ouro em Metalizadora BAL TEC SCD 005 no Laboratório Central do COPEL. Em seguida estes suportes foram conduzidos ao microscópio eletrônico, submetidos a alto vácuo e analisados com feixe de elétrons .

3.6.8 Análise Térmica (AT)

As medidas de AT (Termogravimetria) dos compostos CuTPPzeo1a e CuTPP foram realizadas em Balança Termogravimétrica NETZSCH- TG 209 no Laboratório Central da LAC-COPEL, por aquecimento de 20 °C por minuto de 10,0 a 1000 °C sob atmosfera de N₂ (fluxo de 30 mL por minuto), em cadinho de Al₂O₃.

As medidas de AT (Termogravimetria e Calorimetria Diferencial de Varredura simultâneas) dos sólidos zeolíticos (Tabela 6) e das metaloporfirinas livres, foram realizadas em um Equipamento de Análise Térmica NETZSCH - STA 409 EP, por aquecimento das amostras (2-14 mg) sob atmosfera estática de ar, com velocidade de 5 °C por minuto de 20 a 950 °C, em cadinho de Al₂O₃ de 0,25 mL.

Para fins comparativos, foram preparadas misturas mecânicas⁸⁸ (adsorção) de metaloporfirinas livres com a zeólita NaY, em concentração de aproximadamente 10% em massa, conforme mostrado na Tabela 5.

Cerca de 5 mL de diclorometano foram adicionados a cada mistura preparada com metaloporfirina e zeólita, que foi agitada em banho de ultrassom por 5 min, permaneceu 12 horas em descanso (para evaporação), foi seca em estufa a aproximadamente 100 °C por 2 h e armazenada em frascos em dessecador até as medidas de análise térmica.

Tabela 5: Quantidades de metaloporfirinas livres utilizadas para adsorção na zeólita NaY.

Composto	massa de MPor (mg)	massa de NaY (mg)	%
CuTPP ^a	13,5	100	13,5
CuTMeP ^b	2,5	20	12,5
FeTPP ^c	12	100	12
FeTMeP ^d	2,5	20	12,5
VOTPP	2,5	20	12,5

a- A CuTPP utilizada para adsorção foi obtida por metalação da TPP (Aldrich), com $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ com excesso de metal: ligante de 11:1, e purificado em coluna de SiO_2 .

b- Este composto foi obtido da metalação da TMeP (previamente sintetizada)⁹ com $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, com excesso de metal: ligante de 10:1, e purificado em coluna de SiO_2 , este produto purificado não estava totalmente seco no momento da pesagem.

c- A FeTPP utilizada para adsorção foi obtida da purificação do sobrenadante de uma síntese de FeTPPzeo realizada anteriormente, por estar melhor purificada que a do sobrenadante de síntese da FeTPPzeo1.

d- Apesar de não estar totalmente puro, esta fração da purificação cromatográfica do sobrenadante da síntese FeTMePzeo1, foi utilizada como parâmetro comparativo qualitativo.

3.6.9 Ressonância Magnética Nuclear de Carbono (^{13}C -RMN)

Os produtos de síntese feitas em ácido propiônico (Tabela 6), foram analisados em Espectrômetro de RMN VARIAN INOVA-300/ Sonda VT CP/MAS no Centro de Pesquisas da Petrobrás (CENPES- PETROBRAS- RJ).

As amostras foram analisadas pela técnica de Polarização Cruzada (CP) com Rotação no Ângulo Mágico (MAS), em frequência de 75,4 MHz, pulsos de 90° com intervalos de 2 s, em sequência CP/MAS com velocidade de rotação no MAS de 5600 Hz.

Esta técnica é bastante utilizada para análise de ^{13}C -RMN em amostras sólidas, e apesar de não fornecer resultados absolutamente quantitativos para as % de tipos de carbonos encontrados nas amostras, é considerada uma análise rápida e válida quando os resultados são utilizados comparativamente.

Tabela 6: Análises realizadas nos sólidos obtidos nas reações de troca iônica, de encapsulamento e de imobilização.

Compostos	UV-Vis	FTIR	RPE	DRX	MEV	EAA	AQ	AT	¹³ C-RMN
NaY	X	X	X	X	X	X	---	X	---
Cuzeo-a	---	X	X	X	X	X	---	X	---
Cuzeo-b	---	X	X	X	---	X	---	---	---
Cuzeo-c	---	X	X	X	---	X	---	---	---
Fezeo	---	X	X	X	X	X	---	---	---
VOzeo	---	X	X	X	X	X	---	---	---
CuTPPzeo1a	X	X	X	X	X	X	X	X	X
CuTPPzeo1b	X	X	X	X	X	X	X	X	X
CuTMePzeo1b	X	X	X	X	X	X	X	---	X
CuTPPzeo1c	X	X	X	X	X	X	X	X	X
CuTMePzeo1c	X	X	X	X	X	X	X	X	X
CuTPPzeo2b	X	X	X	X	X	---	---	---	---
CuTMePzeo2b	X	X	X	X	X	---	---	---	---
CuTPPzeo2c	X	X	X	X	X	---	---	---	---
CuTMePzeo2c	X	X	X	X	X	---	---	---	---
CuTPPzeo3b	X	X	X	X	X	---	---	---	---
CuTMePzeo3b	X	X	X	X	X	---	---	---	---
CuTPPzeo3c	X	X	X	X	X	---	---	---	---
CuTMePzeo3c	X	X	X	X	X	---	---	---	---
FeTPPzeo1	X	X	X	X	X	X	X	X	X
FeTMePzeo1	X	X	X	X	X	X	X	X	X
VOTPPzeo1	X	X	X	X	X	X	X	X	X
TPPzeo1	X	X	---	X	---	---	---	X	---
MnTM4PyPzeo	X	X	---	---	X	---	X	X	---
CoTM4PyPzeo	X	X	---	---	X	---	X	X	---
FeTM4PyPzeo	X	X	---	---	X	---	X	X	---

X- Análises realizadas

--- Análises não realizadas

Os sólidos zeolíticos obtidos nas reações de imobilização de metaloporfirinas neutras na zeólita (item 3.5.2) não foram analisados, porque estas não foram imobilizadas (item 4.3).

3.7 UTILIZAÇÃO DE METALOPORFIRINAS ENCAPSULADAS EM REAÇÕES DE CATÁLISE

3.7.1 Preparo das reações

Com base nas concentrações de MO e de metal fornecidos pelas análises por AQ e EAA, os sólidos zeolíticos e o PhIO foram pesados nas quantidades dispostas na Tabela 7, em frascos de vidros com tampa e septo.

Estes frascos foram fechados e desaerados com fluxo de argônio durante 10 minutos, em seguida utilizando microseringas, foram adicionados 300 µL de solvente (ACN ou DCM) e 150 µL de substrato (cicloexano).

As misturas foram deixadas em reação de 45 minutos a 24 horas, sob agitação magnética, em banho de gelo e na ausência de luz, seguida pela adição de 500 µL de inibidor (sol. de $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$) e 5 µL do padrão interno (octanol).

As suspensões de reação foram então centrifugadas para separação dos sólidos, que foram lavados com ACN, sendo que as amostras destes sobrenadantes foram retiradas para análise por CG.

Tabela 7: Condições de reações de catálise.

CATALISADOR	<u>Catalisador</u> Massa (g) - Qtidade de matéria (mol)	<u>PhIO</u> Massa (g) - Qtidade de matéria (mol)	Tempo	Solvente
NaY	0,05 - ---	$1,3 \times 10^{-3}$ - ---	6 h	ACN
Cuzeo-a	0,133 - ---	$1,0 \times 10^{-4}$ - ---	6 h	ACN
Fezeo	0,100 - ---	$2,0 \times 10^{-4}$ - ---	6 h	ACN
CuTPPzeo1a	0,04 - $7,5 \times 10^{-6}$	$3,3 \times 10^{-3}$ - $1,3 \times 10^{-6}$	45 min	ACN
CuTPPzeo1b	0,04 - $2,3 \times 10^{-6}$	$1,1 \times 10^{-3}$ - $4,3 \times 10^{-7}$	45 min	ACN
CuTPPzeo1b	0,04 - $2,3 \times 10^{-6}$	$6,5 \times 10^{-4}$ - $2,6 \times 10^{-6}$	6 h	ACN
FeTPPzeo1	0,04 - $2,6 \times 10^{-6}$	$1,3 \times 10^{-3}$ - $5,1 \times 10^{-7}$	45 min	ACN
FeTPPzeo1	0,04 - $2,6 \times 10^{-6}$	$2,2 \times 10^{-4}$ - $8,7 \times 10^{-7}$	3 h	ACN
FeTPPzeo1	0,08 - $5,0 \times 10^{-6}$	$2,2 \times 10^{-4}$ - $8,7 \times 10^{-7}$	6 h	ACN
FeTPPzeo1	0,04 - $2,6 \times 10^{-6}$	$2,2 \times 10^{-4}$ - $8,7 \times 10^{-7}$	6 h	ACN
FeTPPzeo1	0,04 - $2,6 \times 10^{-6}$	$2,0 \times 10^{-4}$ - $7,9 \times 10^{-7}$	6 h	ACN
FeTPPzeo1	0,03 - $1,9 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-4}$ - $3,9 \times 10^{-7}$	6 h	DCM/MeOH
FeTPPzeo1	0,03 - $1,9 \times 10^{-6}$	$1,5 \times 10^{-4}$ - $5,9 \times 10^{-7}$	24 h	ACN

3.7.2 Análise dos produtos

Os produtos presentes nos sobrenadantes das reações de catálise foram analisados em cromatógrafo SHIMADZU CG-14B acoplado ao Integrador de áreas SHIMADZU C-RGA. Foram injetados volumes conhecidos (cerca de 3 μL) e as medidas de área dos picos do padrão (octanol) e dos produtos da oxidação do cicloexano (c-ol e c-on) foram relacionadas para os cálculos de rendimento, baseado em curva de calibração previamente obtida (para maiores detalhes ver apêndice 6). Mais de uma injeção foi feita para cada amostra e os volumes foram anotados, para os cálculos de concentração.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 REAÇÕES DE TROCA IÔNICA

4.1.1 Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção são expressas em gráficos de concentração da solução após a reação de troca iônica versus a variação da quantidade de matéria de íons (quantidade de matéria contida na solução inicial menos a quantidade de matéria contida na solução final) dividido pela quantidade de zeólita utilizada. Estes dados geram gráficos como o da Figura 13, onde a região de concentração de íons na qual é iniciada a saturação da zeólita pode ser facilmente visualizada.

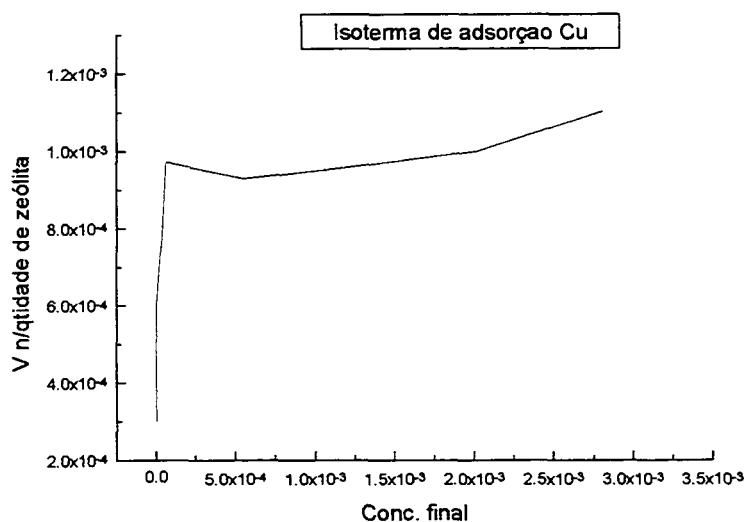


Figura 13: Isoterma de Adsorção de íons Cu^{II} pela zeólita NaY a temperatura ambiente.

O teor de íons de Cu^{II} na zeólita, obtidos através de titulação iodométrica (sobrenadantes) e os obtidos por análise por EAA (sólidos), principalmente para baixas concentrações destes íons (Tabela 8), foram semelhantes. Os resultados obtidos indicam que a saturação da zeólita (0,1 g) inicia em concentração de íons Cu^{II} de $2,4 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Tabela 8: Teor de íons Cu^{II} na zeólita obtidos pela análise dos sobrenadantes e dos sólidos.

CONCENTRAÇÃO ^a	%Cu ^b	% Cu ^c
mol.L ⁻¹	(m/m)	(m/m)
$1,0 \times 10^{-3}$	2,95	2,90
$1,2 \times 10^{-3}$	3,52	3,30
$1,6 \times 10^{-3}$	4,61	4,44
$2,0 \times 10^{-3}$	5,71	4,63
$3,0 \times 10^{-3}$	6,93	5,28
$4,0 \times 10^{-3}$	6,84	6,11

a- Concentração inicial da solução. b- Teor de íons calculados pela análise dos sobrenadantes. c - Teor de íons obtidos pela análise dos sólidos.

Os resultados obtidos para as análises dos sobrenadantes das soluções de $\text{FeCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ por Espectroscopia Eletrônica UV-Vis foram bastante diferentes daqueles obtidos por análise do sólido por EAA. Foi considerada a análise do sólido (EAA), pois esta é uma medida direta, e através destes dados obtidos foi observado que a saturação da zeólita inicia-se em concentração de $3,7 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de Fe^{II} por 0,1g de zeólita (% Fe = 3,53).

Segundo a análise dos produtos sólidos das isotermas de adsorção por EAA, foi possível observar que para os íons de Cu^{II} em concentração de $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, cerca de 6,11 % de cobre estavam presentes no sólido obtido. No entanto, para os íons Fe^{II} , mesmo a concentração de $1,83 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, não forneceu mais do que 4,4 % de ferro no sólido obtido. Estes resultados sugerem que a zeólita NaY é mais facilmente saturada pelos íons de Fe^{II} que pelos íons de Cu^{II} .

4.1.2 Obtenção de Cu^{II} , Fe^{II} e VO^{II} na zeólita

Os íons Cu^{II} e VO^{II} foram escolhidos como íons metálicos a serem inseridos na zeólita por serem paramagnéticos, possibilitando o estudo de seus ambientes de coordenação, através de análise por RPE (para maiores detalhes ver apêndice 1.2). O íon de Fe^{II} (que foi convertido a Fe^{III} durante o processo de encapsulamento – item 4.4.2) foi utilizado devido a sua presença em muitos sistemas biológicos e também devido à possível atividade catalítica dos metalocomplexos que o contém.

O teor de íons Cu^{II} esperado na zeólita foi calculado segundo sua concentração nas soluções de troca iônica e comparado ao obtido para os produtos sólidos da troca iônica por EAA. Este teor mostra que quando a concentração utilizada de íons Cu^{II} estava abaixo do ponto de saturação da zeólita (sistemas Cuzeo-**b** e Cuzeo-**c**), praticamente todos os íons de Cu^{II} da solução são adsorvidos pela zeólita, e os valores esperados são muito próximos dos obtidos por EAA (Tabela 9).

No entanto, para o sistema concentrado Cuzeo-**a**, o valor experimental obtido por EAA foi bastante inferior ao esperado (Tabela 9), pois grande excesso de íons de Cu^{II} foi utilizado para a troca iônica, em concentração muito acima do ponto de saturação da zeólita. Esta quantidade de íons presentes na solução, poderia trocar cerca de 97% dos íons Na^+ da zeólita NaY. Este resultado está de acordo com o observado para a isoterma de adsorção obtida para os íons de Cu^{II} , que mostrou a saturação da zeólita com teor destes íons de cerca de 6 % (item 4.1.1- Tabela 8).

No produto da troca iônica Fezeo, o teor íons de Fe^{II} foi estimado em 4% baseado na concentração da solução usada no processo de troca iônica. O resultado obtido pela análise do sólido Fezeo por EAA (3,38 %), não foi muito diferente do valor esperado (Tabela 9).

Isotermas de adsorção para a obtenção da VOzeo, não foram construídas, uma vez que a análise do produto sólido da reação de troca iônica, apresentou teor de íons VO^{II} muito baixo (0,74 %) por EAA (Tabela 9), embora uma elevada concentração deste íon tenha sido utilizada na troca

iônica (item 3.3.2.3). A quantidade de íons presentes nesta solução poderia trocar cerca de 97% dos íons Na^+ da zeólita assim como para a Cuzeo-a. Este resultado sugere que existe menor afinidade desta zeólita NaY pelos íons VO^{II} do que pelos íons Fe^{II} e Cu^{II} , e que este deve apresentar um ponto de saturação bastante baixo.

Tabela 9: Teor de íons Cu^{II} , Fe^{II} e VO^{II} na zeólita esperados segundo a concentração da solução de troca iônica, e obtidos pela análise dos produtos sólidos por EAA.

COMPOSTOS	% Cu, Fe, V ^a Esperado (m/m)	% Cu, Fe, V ^b Obtido por EAA (m/m)
Cuzeo-a	13	5.19
Cuzeo-b	1,2	1.13
Cuzeo-c	2,4	2.10
Fezeo	≅ 4,0	3.38
VOzeo	13	0.74

a- Teor de íons calculados, com base na concentração da solução, usada na reação de troca iônica. b- Teor de íons obtidos pela análise por EAA.

4.2 REAÇÕES DE SÍNTESE DE METALOPORFIRINAS NA CAVIDADE DA ZEÓLITA (ENCAPSULAMENTO)

O processo de síntese “ship-in-a-bottle” para preparar um metalocomplexo dentro da cavidade da zeólita, foi realizado através de adaptações de diferentes métodos para a síntese de porfirinas^{4,9,56}. Para isso, é necessário a reação de 4 mols de pirrol com 4 mols do aldeído apropriado, que difundem pela matriz zeolítica podendo ciclar em torno de íon metálico presente na zeólita, produzindo assim a metaloporfirina encapsulada, através do método de síntese template (Figura 14).

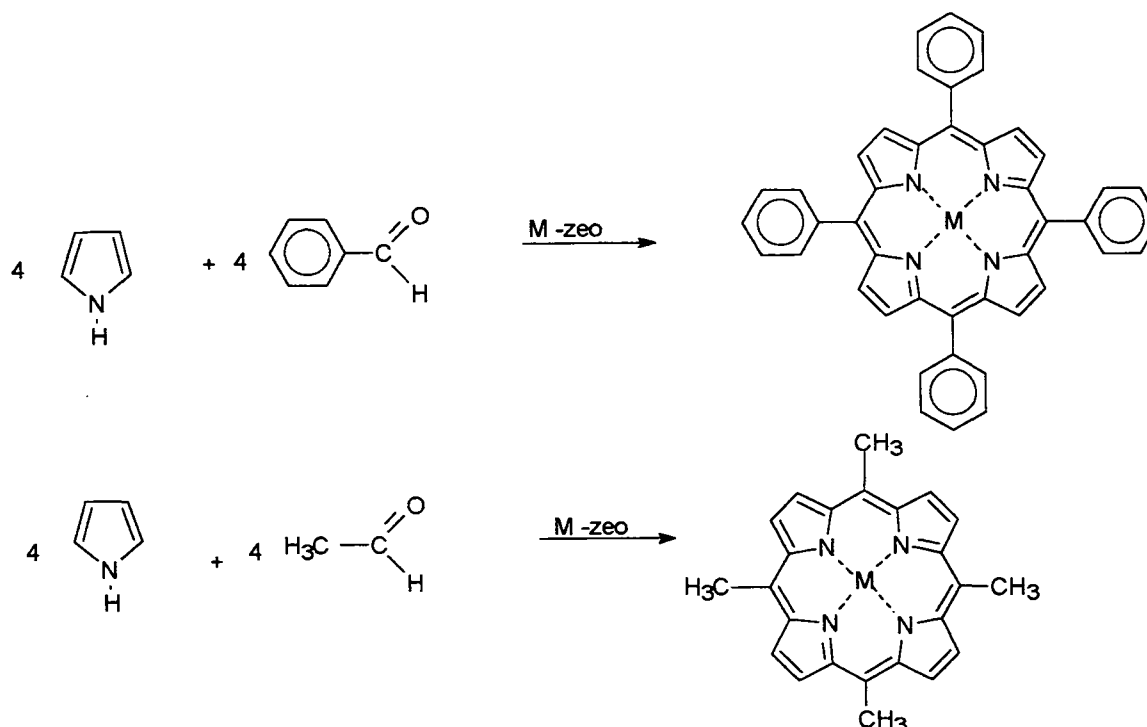


Figura 14: Reações de sínteses das metaloporfirinas na presença da zeólita, contendo íons de metal de transição.

Entretanto, quando tentamos sintetizar uma porfirina dentro da cavidade zeolítica (TPPzeo1) sem a presença de íons de metal de transição, não foi possível caracterizá-la no sólido obtido (item 4.4.1.2 – Tabela 12), mas apenas no sobrenadante da reação (item 4.4.1.1), mesmo utilizando grande concentração de pirrol e aldeído (item 3.4.1.4) ⁸⁹. Este resultado sugere que os íons metálicos presentes na zeólita podem atuar como diretores (template) para a formação do ligante intracavidade.

De maneira geral, os sólidos obtidos nas reações de encapsulamento apresentaram-se escuros (marrons ou pretos), e análises preliminares realizadas nos compostos provenientes dos sólidos Cuzeo-b e Cuzeo-c, sintetizados em ácido propiônico, diclorometano ou metanol, são dispostas na Tabela 10. Nesta Tabela estão relacionadas as análises feitas nestes sólidos zeolíticos, que possibilitaram a escolha do processo de síntese utilizando ácido propiônico, como o mais adequado (para maiores informações ver item 4.4).

Com base nestes resultados preliminares, outras metaloporfirinas foram sintetizadas por encapsulamento na zeólita NaY, em ácido propiônico. Os sólidos zeolíticos obtidos nestas reações, foram analisados também por EAA, AQ, AT e ¹³C-RMN.

Os rendimentos obtidos nestas reações são apresentados no item 4.4.8 e o processo de purificação foi mostrado no item 3.4.

Tabela 10: Análises realizadas nos produtos sólidos obtidos nas reações de encapsulamento de metaloporfirinas utilizando as metalozeólitas: Cuzeo-**b** e Cuzeo-**c**.

Compostos	UV-Vis ^a	FTIR ^b	RPE ^c	DRX ^d	MEV ^e
CuTPPzeo1b	P	P	NC	P	P
CuTMePzeo1b	N	NC	NC	P	P
CuTPPzeo1c	N	NC	NC	P	P
CuTMePzeo1c	P	P	NC	P	P
CuTPPzeo2b	N	NC	NC	P	N
CuTMePzeo2b	N	NC	NC	P	N
CuTPPzeo2c	N	NC	NC	P	N
CuTMePzeo2c	N	NC	NC	P	N
CuTPPzeo3b	N	NC	NC	P	NC
CuTMePzeo3b	N	NC	NC	P	NC
CuTPPzeo3c	N	NC	NC	P	NC
CuTMePzeo3c	N	NC	NC	P	NC

P- resultado positivo quanto à formação de metaloporfirina (a, b), preservação da estrutura cristalina (d) da zeólita ou quanto à purificação do sólido (e). N- resultado negativo quanto à formação de metaloporfirina (a, b) ou quanto à purificação do sólido (e). NC- resultado não conclusivo quanto à formação de metaloporfirina (b, c) ou quanto à purificação do sólido(e).

4.3 REAÇÕES DE IMOBILIZAÇÃO DE METALOPORFIRINAS NA ZEÓLITA

Na tentativa de imobilização de metaloporfirinas neutras e catiônicas em zeólita NaY, foi observado através de análise por Espectroscopia Eletrônica UV-Vis, que as metaloporfirinas catiônicas são totalmente imobilizadas neste suporte, em menos de 5 minutos de agitação magnética na presença da zeólita NaY. Esta conclusão é baseada na observação da total ausência de bandas características de metaloporfirinas, nos espectros UV-Vis dos sobrenadantes da reação, após 17 minutos de agitação (Figuras 15, 16 e 17).

Entretanto, as metaloporfirinas neutras não sofrem imobilização significativa na superfície da zeólita em meio de metanol, mesmo após 60 minutos de agitação de soluções variadas destas metaloporfirinas com a zeólita NaY. Nas Figuras 18, 19 e 20, observa-se que após 60 minutos as bandas características de metaloporfirinas (principalmente na região superior a 500 nm) permanecem em igual intensidade no sobrenadante da reação.

Estes dados sugerem que metaloporfirinas neutras dificilmente aderem à superfície da zeólita ao contrário das metaloporfirinas catiônicas.

A imobilização da Mn^{II} , Fe^{III} e $Co^{II}TM4PyP^{4+}$ é possível devido às cargas periféricas existentes nestas metaloporfirinas catiônicas, que favorecem interações com a zeólita através de atração eletrostática. Para Mn^{II} , Fe^{III} e $Co^{II}TPP$, a ausência de cargas positivas diminui a retenção na zeólita.

Os produtos zeolíticos obtidos nas reações de imobilização de metaloporfirinas catiônicas na zeólita (Mn, Fe e CoTM4PyPzeo), foram analisados por UV-Vis, FTIR, AQ, MEV e AT, e usados para fim comparativo com as metaloporfirinas encapsuladas (item 4.4).

Através das observações efetuadas com metaloporfirinas neutras e carregadas, e sua interação com a superfície externa da zeólita, pode-se concluir que seria difícil esperar adsorção de MTPP (produzida no sobrenadante das reações de encapsulamento descritas no item 3.4) à superfície da zeólita.

Neste caso, o método de purificação dos produtos sólidos das reações de encapsulamento por extração contínua em Soxhlet (item 3.4), pode ser considerado um método eficiente para retirar as metaloporfirinas, que possam estar aderidas fracamente à superfície externa da zeólita.

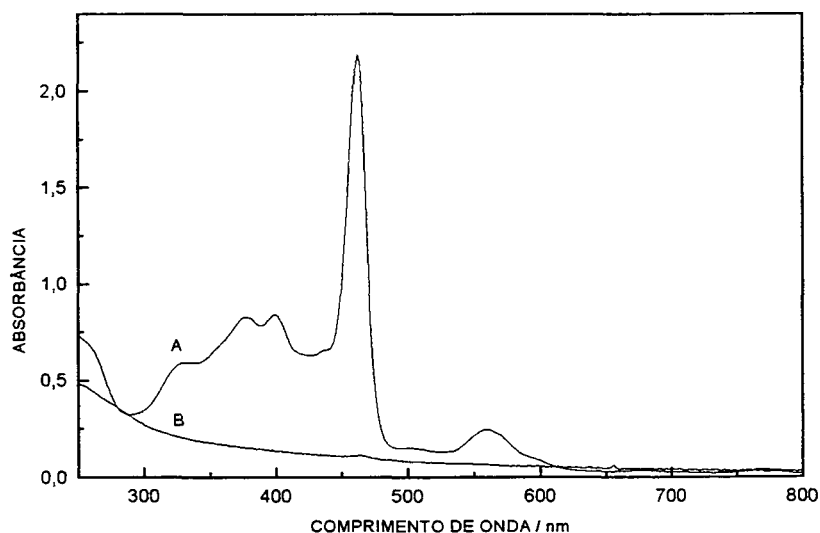


Figura 15: Espectros UV-Vis sobrepostos da MnTM4PyP⁴⁺ em MeOH, antes (A) e após 17 min de agitação com a zeólita (B).

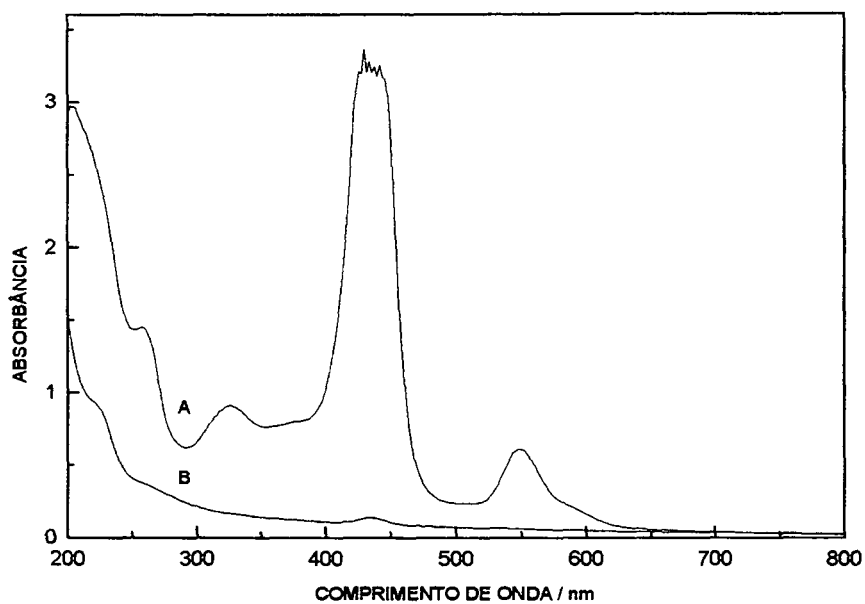


Figura 16: Espectros UV-Vis sobrepostos da CoTM4PyP⁴⁺ em MeOH, antes (A) e após 17 min de agitação com a zeólita (B).

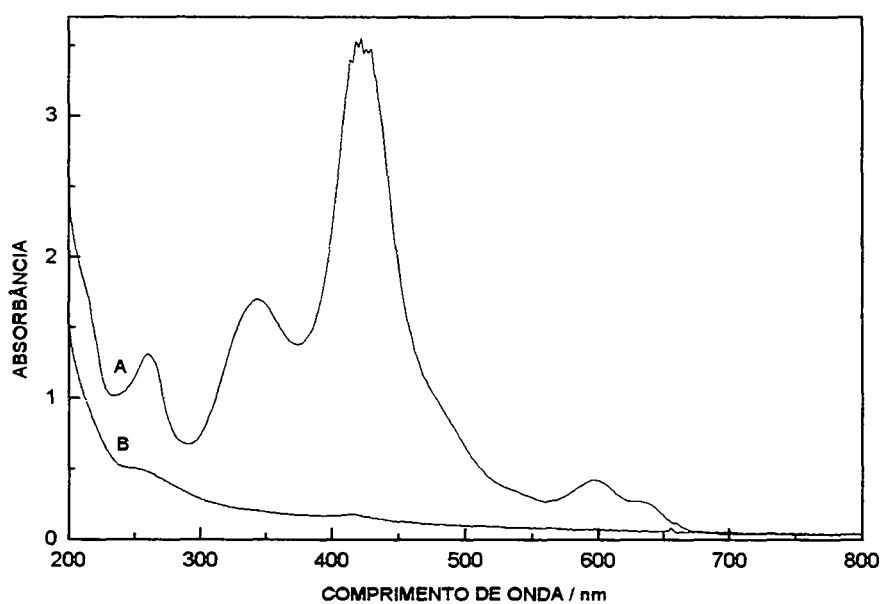


Figura 17: Espectros UV-Vis sobrepostos da FeTM4PyP⁵⁺ em MeOH, antes (A) e após 17 min de agitação com a zeólita (B).

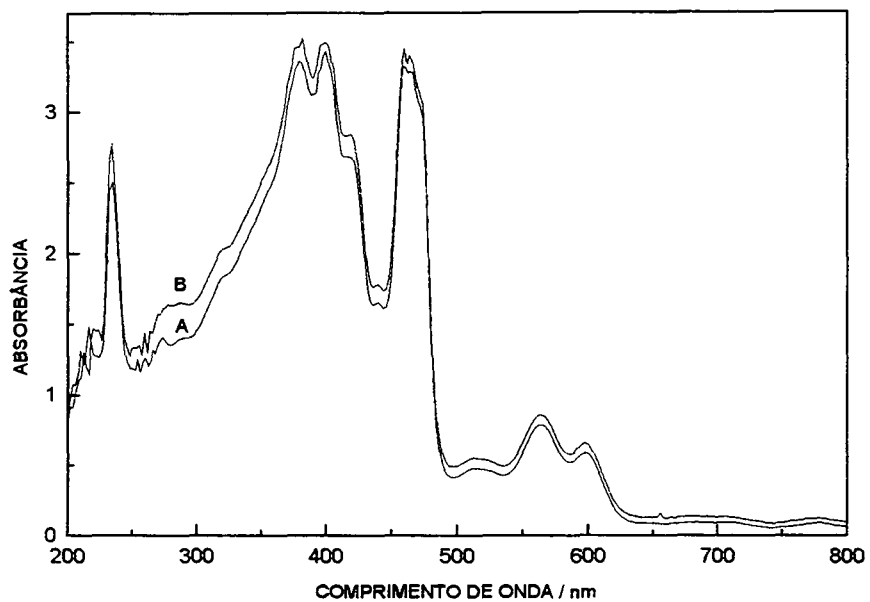


Figura 18: Espectros UV-Vis sobrepostos da MnTPP em MeOH, antes (A) e após 60 min de agitação com a zeólita (B).

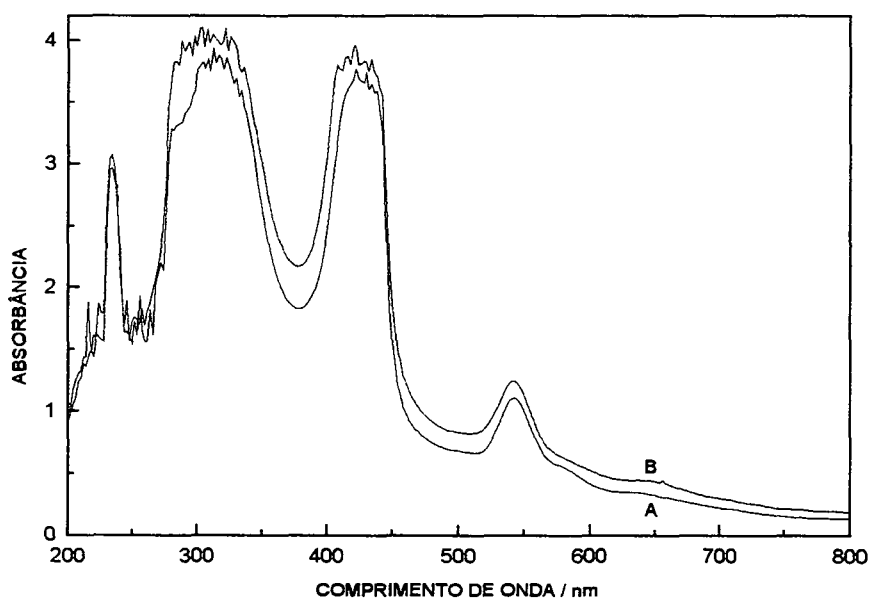


Figura 19: Espectros UV-Vis sobrepostos da CoTPP em MeOH, antes (A) e após 60 min de agitação com a zeólita (B).

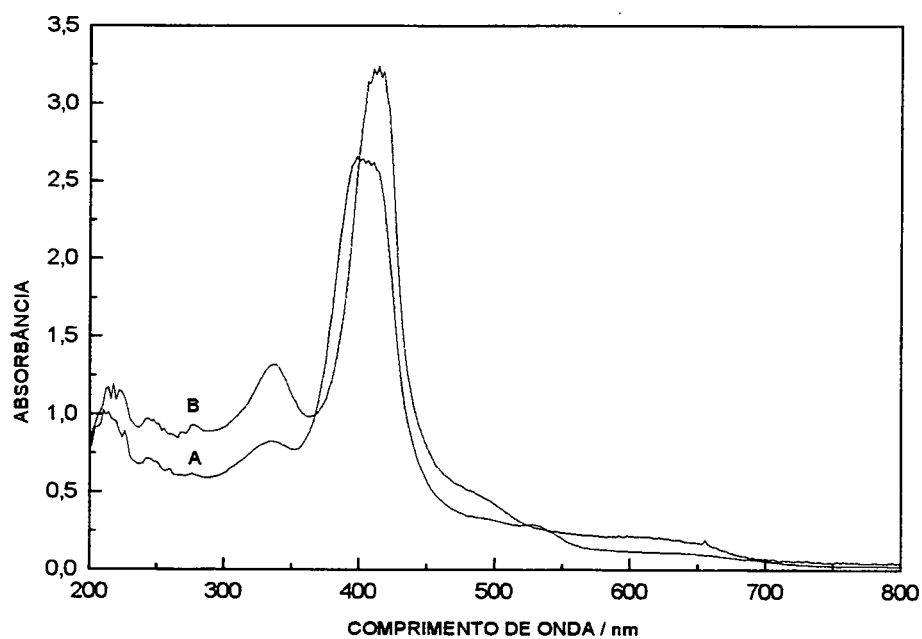


Figura 20: Espectros UV-Vis sobrepostos da FeTPP⁺ em MeOH, antes (A) e após 60 min de agitação com a zeólita (B).

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS ZEOLÍTICOS

4.4.1 Análise por Espectroscopia Eletrônica UV-Vis

4.4.1.1 Análise dos sobrenadantes das reações de encapsulamento

Pofirinas e metaloporfirinas possuem espectros UV-Vis característico (item 1.1.1), possibilitando o acompanhamento da evolução das reações de encapsulamento e a obtenção de metaloporfirinas, através da análise do sobrenadante.

Nas reações de encapsulamento de cobreporfirinas na zeólita, feitas em ácido propiônico, as bandas características de cobreporfirina (CuTPP) ⁹⁰ foram observadas a 414, 538 e 614 nm nos sobrenadantes das reações de encapsulamento dos compostos CuTPPzeo**1a**,**1b** e **1c**. Nos sobrenadantes das reações de encapsulamento dos compostos CuTMePzeo **1b** e **1c** foram observadas as bandas a 416, 544 e 584 nm, características da metaloporfirina CuTMeP ^{91,92}. Espectros deste tipo são apresentados na Figura 21 e Tabela 11.

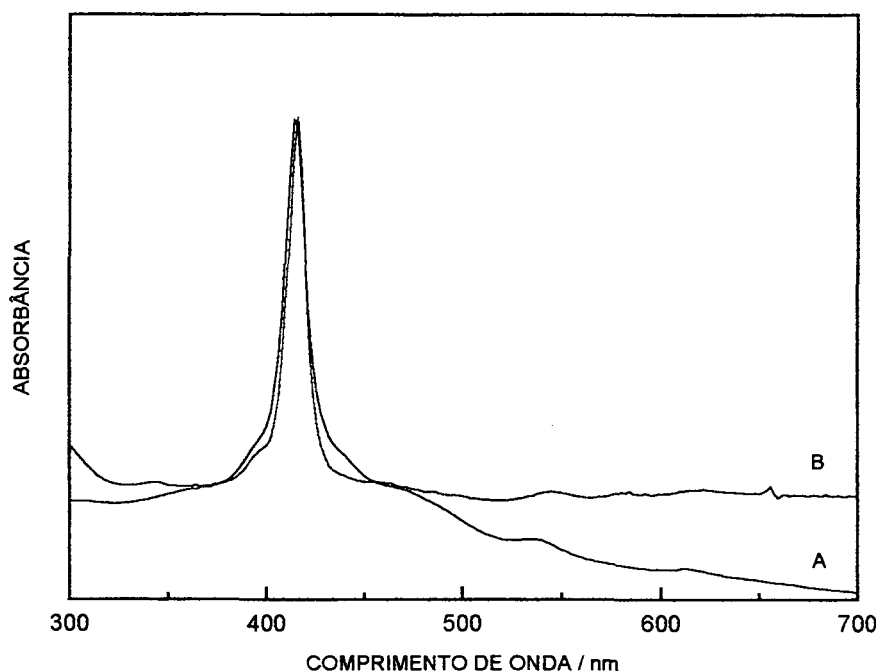


Figura 21: Espectro UV-Vis do sobrenadante da síntese: A- CuTPPzeo1**b** e B- CuTMePzeo1**c** em DCM.

Os espectros UV-Vis dos sobrenadantes das reações de encapsulamento dos compostos FeTPPzeo1 e FeTMePzeo1, também feitas em ácido propiônico, foram característicos de ferroporfirina com bandas em 414, 502 e 572 nm¹² e 416, 518 nm, respectivamente, para cada uma das sínteses efetuadas (Tabela 11). Isto indica que houve formação de metaloporfirina em solução, durante o processo de encapsulamento.

O sobrenadante da reação de encapsulamento para a obtenção do composto VOTPPzeo1, apresentou espectro UV-Vis similar aquele observado na síntese da TPPzeo1, ou seja, característico da porfirina de base livre

TPP¹⁴, com bandas a 418, 514, 548, 594 e 648 nm (Tabela 11). Contudo, após purificação deste sobrenadante em coluna cromatográfica de SiO₂, foi observada também uma fração cujas características espectrais foram típicas de VOTPP (422, 516 e 548 nm). Estes resultados indicam que além de TPP, VOTPP também foi produzida em solução na reação de encapsulamento da VOTPP na zeólita NaY.

Tabela 11: Bandas observadas no espectro UV-Vis dos sobrenadantes.

Sobrenadantes	Bandas (nm)
CuTPPzeo1a, 1b e 1c	414, 538, 614
CuTMePzeo1b e 1c	416, 544, 584
FeTPPzeo1	414, 502, 572
FeTMePzeo1	416, 518
VOTPPzeo1	418, 514, 548, 594, 648

Nos sobrenadantes das reações de síntese feitas em diclorometano (2) e metanol (3), utilizando os sistemas diluídos Cuzeo-**b** e Cuzeo-**c** estudados, não foi possível observar a presença de porfirina ou metaloporfirina. Isto sugere que: ou a cobreporfirina foi obtida apenas na cavidade zeolítica, ou que a metaloporfirina não foi obtida utilizando estes dois métodos (em diclorometano e metanol). Por isto foram também analisados os sólidos obtidos em cada uma destas reações por UV-VIS, FTIR, RPE, DRX e MEV, para comprovar qual possibilidade é correta.

Apenas nos extratos (produzidos na lavagem dos sólidos obtidos nas reações de encapsulamento, por extração contínua em Soxhlet) das reações feitas em ácido propiônico, foi possível observar bandas características de porfirina ou metaloporfirina, indicando que em meio de diclorometano ou metanol como solventes das reações, não foi produzido metalocomplexo adsorvido externamente na zeólita.

4.4.1.2 Análise dos sólidos obtidos nas reações de encapsulamento e imobilização de metaloporfirinas na zeólita NaY

Os sólidos zeolíticos obtidos em todas as sínteses foram lavados por extração contínua em Soxhlet com metanol e diclorometano (item 3.4).

Com o objetivo de observar a presença de metaloporfirina dentro da cavidade zeolítica, os sólidos foram analisados por Espectroscopia Eletrônica UV-Vis. As técnicas comumente usadas para este propósito podem ser destrutivas (por dissolução do sólido em H_2SO_4) ou não destrutivas (por maceração em nujol).

Balkus e colaboradores têm estudado metaloftalocianinas encapsuladas nas zeólitas NaX e NaY através da maceração dos compostos sólidos com nujol. Eles observaram que ocorre deslocamento das bandas características de ftalocianinas para a região do vermelho (deslocamento batocrômico), quando estes compostos estão encapsulados (para maiores

informações ver apêndice 1.1) ⁸¹. Este comportamento tem sido explicado através do abaixamento da configuração de energia dos orbitais destes complexos dentro da zeólita, devido à alta distorção destes macrociclos da planaridade. Esta distorção é causada pela grande contração oferecida pela cavidade ^{78,79,93}.

No espectro UV-Vis dos compostos MPorzeonX e TPPzeo1 em nujol, foi possível observar o deslocamento da banda Soret característica de cada metaloporfirina para a região do vermelho comparado ao obtido para a metaloporfirina livre em nujol (Tabela 12).

O espectro UV-Vis do sólido CuTPP em nujol, por exemplo, apresenta a banda Soret em 416 nm e outra banda em 580 nm, enquanto que a CuTPPzeo1a apresentou a banda Soret observada em 422nm (Tabela 12). Este comportamento também foi observado para os sólidos CuTPPzeo1b, CuTM4PyPzeo1c, FeTPPzeo1 e VOTPPzeo1, mas não o foi para CuTM4PyPzeo1b e FeTM4PyPzeo1, nem tão pouco para os demais sólidos obtidos nas reações de encapsulamento, realizadas em diclorometano (2) ou metanol (3) ⁹⁴.

Paralelamente ao estudo dos compostos encapsulados, foram feitas imobilizações de metaloporfirinas carregadas na zeólita NaY: MnTM4PyPzeo, CoTM4PyPzeo e FeTM4PyPzeo (item 3.5), com o objetivo de estudá-las comparativamente com as metaloporfirinas obtidas na cavidade zeolítica.

A análise destas metaloporfirinas livres e imobilizadas na zeólita após maceração com nujol, mostrou comportamento distinto do observado nos sistemas encapsulados. Foi observado deslocamento da banda Soret, para

menores comprimentos de onda (deslocamento hipsocrômico), após imobilização da metaloporfirina na zeólita (Tabela 12), diferenciando dos compostos encapsulados.

Este comportamento observado para as metaloporfirinas imobilizadas concorda com a presença de metaloporfirina na cavidade zeolítica nos sistemas encapsulados, que assim como observado para metaloftalocianinas, devem permanecer comprimidas. Além disso, a forma do espectro UV-Vis, tanto das metaloporfirinas encapsuladas quanto das imobilizadas foi bastante semelhante (com elevada linha de base e banda Soret com baixa intensidade) e este resultado associado ao deslocamento das bandas confirmam a obtenção de metaloporfirina intracavidade.

Outro caminho para analisar a presença de metaloporfirina na zeólita é a destruição da estrutura zeolítica e extração do seu conteúdo. A principal vantagem apresentada por metaloporfirinas é a sua não destruição sob estas condições. No entanto, a utilização de H_2SO_4 apresenta uma grande desvantagem, que é a não destruição completa do sólido zeolítico e a presença de sólidos na solução após tratamento com ácido dificultam uma análise quantitativa adequada.

A destruição da zeólita em H_2SO_4 foi feita para liberar os compostos internos e resistentes à destruição. Quando a solução ácida obtida (contendo pequena quantidade de sólidos não destruídos) foi diluída com água e o conteúdo orgânico foi extraído com diclorometano, a solução orgânica resultante apresentou as bandas mostradas na Tabela 12, inclusive

características de metaloporfirinas. O espectro da solução em ácido (antes da extração com diclorometano) também foi registrado e apresentou bandas características de porfirinas em meio ácido^{15,90} (Tabela 12).

O espectro das soluções de metaloporfirinas em H₂SO₄ (obtido pela mistura da metaloporfirina livre com ácido concentrado) e aqueles obtidos das soluções resultantes da destruição da zeólita foram similares, indicando a presença de metaloporfirina na cavidade zeolítica. A CuTPP livre em H₂SO₄, por exemplo, apresenta banda Soret em 438 nm e bandas em 540 e 680 nm e os sólidos CuTPPzeo**1a**, **1b** e **1c** apresentaram banda Soret em cerca de 448 nm. Sua solução em meio ácido apresentou forte coloração verde amarelada similar àquela observada para os extratos em diclorometano para CuTPPzeo**1a** (Tabela 12).

Na Tabela 12 estão dispostos os resultados obtidos em solução ácida, diclorometano e nujol, pela análise qualitativa das bandas típicas das metaloporfirinas presentes na zeólita.

Tabela 12: Principais bandas observadas para os sólidos zeolíticos (produzidos nas reações de encapsulamento e de imobilização) e para as metaloporfirinas livres.

COMPOSTOS	Em H ₂ SO ₄ (nm)	Em DCM (nm) ^a	Em nujol (nm)
CuTPP	438, 540 e 680	414, 538 e 614	416, 550 e 582
CuTPPzeo1a	414, 446	438	422, 582
CuTPPzeo1b	448, 582	420, 452	422, 486 e 582
CuTPPzeo1c	448, 582	418	374, 502
CuTMeP	418, 580 e 628	416, 544 e 584	418
CuTMePzeo1b	486	-----	492
CuTMePzeo1c	434, 582	418	424
FeTPP	-----	414, 502 e 572	414
FeTPPzeo1	448, 580	418	424
FeTMeP	-----	416, 418	424
FeTMePzeo1	-----	-----	-----
VOTPP	-----	422, 516 e 548	426
VOTPPzeo1	454, 582	416	434
TPP	438, 540 e 680	418 (4 vis)	-----
TPPzeo1	582	-----	580
MnTM4PyP ⁴⁺	-----	-----	466
MnTM4PyPzeo	-----	-----	466
CoTM4PyP ⁴⁺	-----	-----	442
CoTM4PyPzeo	-----	-----	436
FeTM4PyP ⁵⁺	-----	-----	440
FeTM4PyPzeo	-----	-----	414

a- Relativo ao extrato da fase orgânica quando tratar-se de análise de sólidos zeolíticos.

4.4.2 Análise por Ressonância Paramagnética Eletrônica

O íon de Cu^{II} foi utilizado neste trabalho como sonda paramagnética nos compostos encapsulados, pois possibilita a análise do meio de coordenação dos sistemas encapsulados, através do uso da técnica de RPE.

O cobre possui spin nuclear (I) igual a $3/2$ e segundo a regra da multiplicidade de linhas ($2nI+1 = n^\circ$ de linhas no espectro), são esperadas 4 linhas correspondentes as componentes paralelas e 4 linhas correspondentes as componentes perpendiculares no espectro de RPE de um sistema contendo um ambiente diluído em íons Cu^{II} , que não estejam submetidos a interações super-hiperfinas (para maiores detalhes ver apêndice 1.2).

Na análise dos produtos sólidos das reações de troca iônica Cuzeo-**a**, **b** e **c** os valores de g obtidos foram correspondentes a complexos de cobre, para os quais a interação de troca é maior que a interação hiperfina do elétron do cobre. Desta forma, as separações hiperfinas encontram-se em uma única e larga linha, produzindo um sinal isotrópico ($g_{\text{iso}}=2,21$), devido à grande quantidade destes íons para análise por RPE.

Após as reações de encapsulamento realizadas em ácido propiônico, diclorometano ou metanol, os sólidos zeolíticos analisados por RPE apresentaram sinais com características anisotrópicas além de uma linha referente a espécies radicalares ($g_{\text{R}}= 2,004$) com grande intensidade, principalmente nos produtos das reações de encapsulamento feitas em ácido propiônico ou diclorometano.

Através de extração contínua em Soxhlet, a intensidade deste sinal de espécies radicalares foi bastante reduzida para os produtos provenientes de reações em ácido propiônico e metanol. Entretanto, isto não foi observado para os produtos de reações feitas em diclorometano mesmo após 100 horas de extração. Os resultados apresentados a seguir são referentes aos obtidos para os sólidos zeolíticos de reações feitas em ácido propiônico, por serem estes os materiais que contém metaloporfirinas.

Para a CuTPPzeo**1a** e **1b** analisados a 77K, os parâmetros observados foram $g_{\parallel}=2,37$, $g_{\perp}=2,08$, $A_{\parallel}=126\text{G}$ e um sinal em $g_R=2.004$ devido à presença de espécies radicalares, que desaparece durante a lavagem do sólido em Soxhlet como mostrado na Figura 22. Dados de literatura sugerem que esta linha observada em $g_R=2.004$ pode ser proveniente de radical de polímero de pirrol (polipírrol) ^{95,96}. Como pode ser observado no processo de síntese de porfirinas (item 1.1.1, Figura 1), os polipirrometanos e polipirrometenos são provavelmente os subprodutos destas reações de encapsulamento de metaloporfirinas, o que justificaria a presença deste radical.

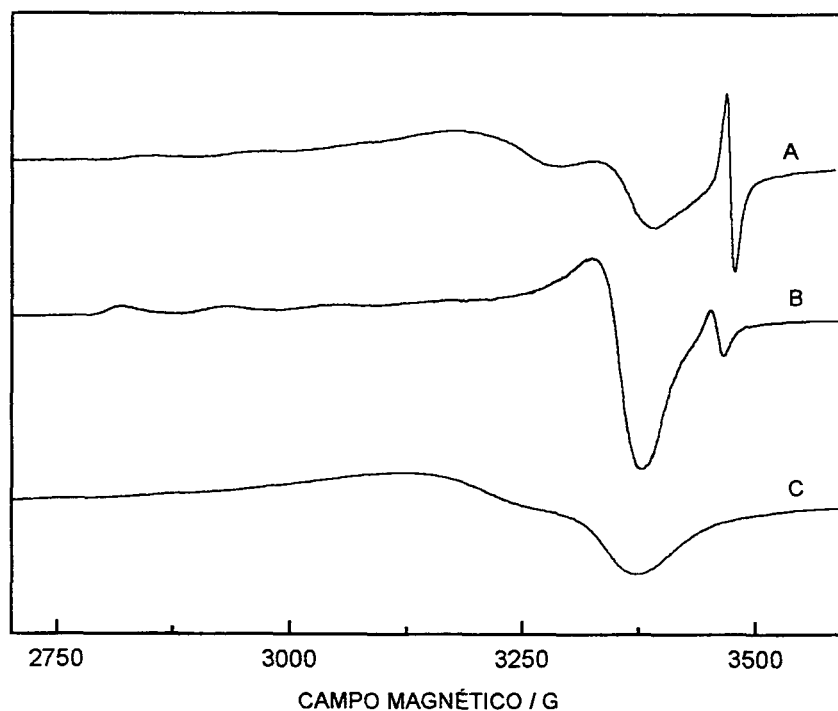


Figura 22: Sequência de extração da CuTPPzeo1a: A- 0 h, B- 17 h e C- 43 h.

O sólido CuTMePzeo1c apresentou os seguintes valores para os parâmetros: $g_{||}=2,34$, $g_{\perp}=2,08$ $A_{||}=154\text{G}$ e também o mesmo sinal para o radical polipírrrol (Tabela 13).

Através de comparação entre os sinais observados para os sólidos CuTMePzeo1c e os CuTPPzeo1a e 1b, observa-se que o primeiro apresenta menor valor de $g_{||}$ e maior valor de $A_{||}$ que os dois últimos.

Nonomura e colaboradores estudaram sistemas de porfirinas, clorins e ftalocianinas de Cu^{II} e observaram que existe uma relação entre os valores de A_{\parallel} e de g_{\parallel} com o grau de distorção existente nestes compostos. Segundo este estudo os compostos mais distorcidos apresentavam os maiores valores de g_{\parallel} e os menores valores de A_{\parallel} ³⁵. Isto pode significar que o ambiente de coordenação do Cu^{II} no sólido **CuTMePzeo1c** está menos distorcido que nos sólidos **CuTPPzeo1a** e **1b**, devido ao maior valor de A_{\parallel} e o menor valor de g_{\parallel} observados para este. Este resultado pode ser explicado em função dos diferentes tamanhos destas metaloporfirinas obtidas: a CuTPP possui grupos fenila nas posições meso do anel porfirínico enquanto que a CuTMeP tem nestas posições periféricas grupos metila, portanto menores que os grupos fenila, o que conduz a um menor grau de distorção intracavidade.

Os parâmetros de RPE obtidos na análise da metaloporfirina livre CuTPP em solução de diclorometano a 77 K foram: $g_{\parallel}=2,19$, $g_{\perp}=2,06$ e $A_{\parallel}=201\text{G}$ (Tabela 13) ⁹⁷. Foi observada também no espectro paralelo da CuTPP livre, a resolução do desdobramento das linhas da interação super-hiperfina entre o elétron desemparelhado do Cu^{II} e os nitrogênios, com valores de $A_{\text{N}}=18\text{ G}$, que indicam íons Cu^{II} coordenado por nitrogênios com boa sobreposição (overlap) de orbitais, ou seja, em um sistema planar (Figura 23) ³⁵.

Comparando os valores de $g_{||}$ e de $A_{||}$ medidos para a CuTPP livre com aqueles dos sólidos zeolíticos CuTPPzeo **1a,1b** e **1c** (Tabela 13), observa-se que estes últimos apresentam valores de $g_{||}$ maiores e valores de $A_{||}$ menores que a CuTPP livre ³⁵. Esta diferença indica que existe maior distorção nos sistemas intra zeolíticos frente ao sistema livre, devido ao tamanho do poro da zeólita (1,3 nm) ⁵⁸ comparado ao tamanho da metaloporfirina (1,7 nm) ⁶², indicando que o complexo de Cu^{II} permanece distorcido dentro da cavidade.

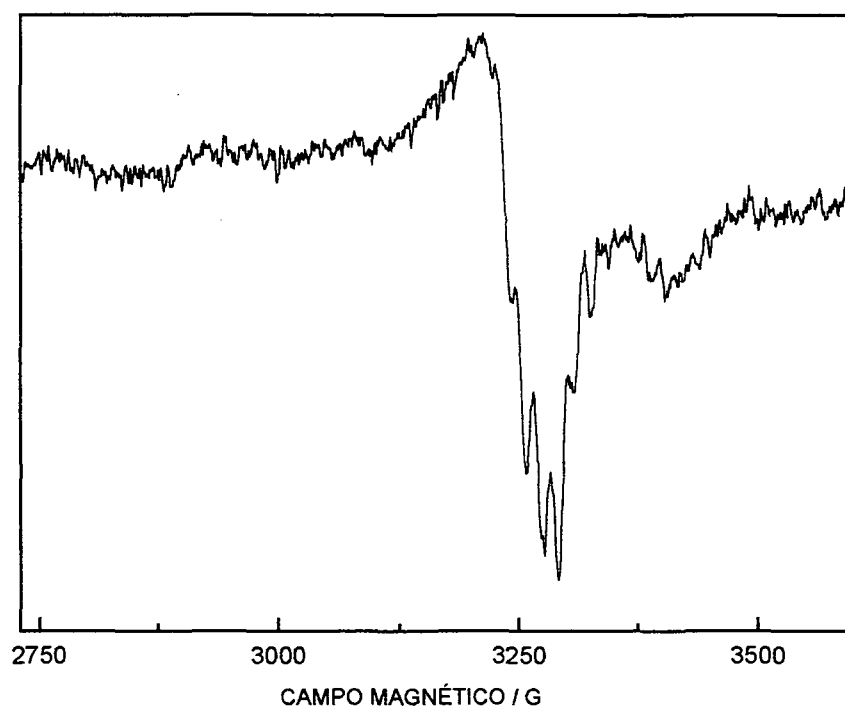


Figura 23: Espectro de RPE da CuTPP em DCM a 77K.

Para a CuTMeP livre em solução a 77K foi obtido um espectro isotrópico diferente do obtido para a CuTPP livre; foi observada grande interação cobre-cobre presente na CuTMeP, devido ao empacotamento de moléculas desta porfirina metilada, que possui pequeno impedimento estérico. Além disso, não foi possível observar o desdobramento das linhas de interação super-hiperfina, pois este macrociclo porfirínico não é planar, provavelmente como resultado do pequeno grupo ligado nas posições meso desta porfirina⁹⁷.

Tabela 13: Parâmetros de RPE obtidos para CuPorzeo1

COMPOSTOS	$g_{ }$	g_{\perp}	$A_{ }$	g_R	A_N
CuTPP	2,19	2,06	202G	-----	18 G
CuTPPzeo1a	2,37	2,08	126G	2,004	-----
CuTPPzeo1b	2,37	2,08	122G	2,004	-----
CuTPPzeo1c	2,39	2,07	127G	2,004	-----
CuTMePzeo1b	2,37	2,08	118G	2,004	-----
CuTMePzeo1c	2,34	2,08	154G	2,004	-----

Os íons de Fe^{II} presentes na Fezeo utilizada para a reação de encapsulamento de ferroporfirinas foram oxidados a Fe^{III} devido às condições empregadas nestas reações. Desta forma, eram esperados produtos zeolíticos que contivessem Fe^{III} em spin alto ($S=5/2$), coordenado pelos nitrogênios do anel porfirínico.

A maioria dos complexos de Fe^{III} em sistemas ferroporfirínicos são axiais, devido à forte influência do ligante porfirina no íon de ferro. Estes complexos geralmente são pentacoordenados, com o átomo de ferro localizado ligeiramente acima do plano do anel porfirínico, com simetria C_{4v} . Um típico espectro de RPE destas ferroporfirinas de spin alto exibe dois sinais: $g_{\parallel}=2,0$ e $g_{\perp}=6,0$ ¹².

Para a Fezeo foram observados: pequeno sinal em $g=4,3$ referente a Fe^{III} em spin alto com distorção rômica, e linha larga em $g=2,0$ atribuída a interação ferro-ferro.

Os parâmetros de RPE para os sólidos zeolíticos FeTPPzeo1 e FeTMePzeo1, foram observados em $g=4,3$, $g=6,0$, $g=9,8$ e $g_R=2,004$ (Tabela 14) e também são consistentes com a presença de metalocomplexos intra zeolíticos (Figura 24) ⁹⁸. Estes sinais correspondem a complexos de Fe^{III} em spin alto dentro da cavidade com pequena distorção da simetria axial e grande rômica (Tabela 14), o que concorda com a formação de ferroporfirina distorcida na cavidade da zeólita.

Após 100 horas de extração contínua em Soxhlet, não foi observada redução significativa na intensidade da linha correspondente a espécies

radicais, indicando que os subprodutos (polipirróis) foram obtidos em grande quantidade nestas reações de encapsulamento. No entanto, o sinal referente à ferroporfirina livre ($g_{\parallel} = 2,0$ e $g_{\perp} = 6,0$), diminuiu ou até mesmo foi extinto por purificação do sólido em Soxhlet, restando apenas o complexo de Fe^{III} com distorção rômbrica.

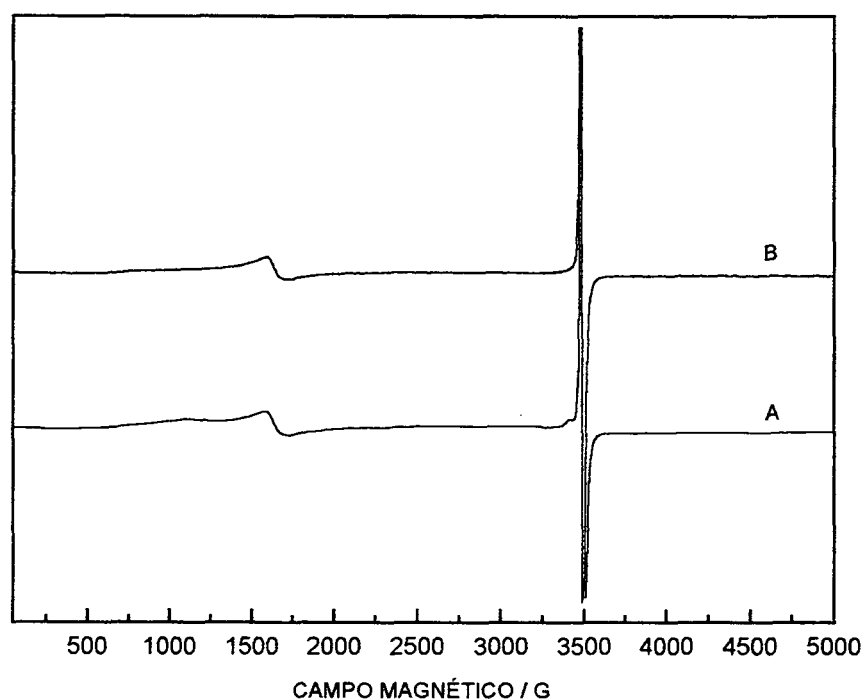


Figura 24: Espectro de RPE de: A- FeTPPzeo1 e B- FeTMePzeo1, ambos após 100 horas de extração contínua em Soxhlet.

Tabela 14: Parâmetros medidos para FePorzeo

COMPOSTOS	g_1	g_2	g_3	g_R
FeTPPzeo1	6,0	4,3	---	2,004
FeTMePzeo1	6,0	4,3	9,8	2,004

Os íons de V^{4+} do VO^{II} , foram utilizados neste trabalho, porque podem ser analisados através da RPE, e completam a análise de íons de metais da 1ª série de transição (Cu^{II} - d^9 , Fe^{III} - d^5 e V^{4+} - d^1).

Ao contrário do íon Cu^{II} , que é deficiente de 1 elétron nos orbitais 3d, o íon V^{4+} possui apenas 1 elétron nestes orbitais. O vanádio tem spin nuclear igual a $7/2$ ($I=7/2$) e segundo a regra da multiplicidade de linhas ($2nI+1 = n^\circ$ de linhas no espectro), são esperadas 8 linhas igualmente espaçadas do espalhamento hiperfino, no espectro paralelo e no espectro perpendicular, para um sistema diluído em íons VO^{II} ⁹⁹.

Os dados de RPE obtidos para a VOzeo e VOTPPzeo1 mostraram um típico sistema de vanádio em estado de oxidação V^{4+} ⁹⁹ (Figuras 25 e 26). As amostras exibem oito linhas igualmente espaçadas do espalhamento hiperfino, indicando a presença de íons paramagnéticos, atômicamente dispersos.

Os parâmetros dos tensores g e A do sólido VOzeo, foram determinados por simulação no Simfonia[®] (da Bruker Co.) do espectro experimental ($g_{||}=1,9229$, $g_{\perp}=1,9690$, $A_{||}= 200,0G$, $A_{\perp}= 75,30G$) (Tabela 15). Estes parâmetros sugerem a complexação do íon VO^{2+} em posições de coordenação dentro da estrutura da zeólita NaY ¹⁰⁰. Os parâmetros de RPE isotrópicos, que foram calculados utilizando as relações: $g_{iso} = (g_{||} + 2 g_{\perp})/3$ e $A_{iso} = (A_{||} + 2 A_{\perp})/3$ podem fornecer uma medida do meio ligante equatorial em torno do íon VO^{II} ¹⁰¹.

As medidas dos parâmetros g_{iso} (1,9536) e A_{iso} (116,9G) para VOzeo sugerem uma simetria C_{4v} para o ambiente do íon VO^{II} consistindo principalmente de átomos de oxigênio doadores, provavelmente da estrutura da zeólita ou da água ¹⁰¹.

Os parâmetros observados para o espectro simulado do sólido VOTPPzeo1 ($g_{||}=1,9610$, $g_{\perp}=1,9840$, $A_{||}=173,0G$, $A_{\perp}=60,0 G$) são consistentes com a estrutura da VOTPP ¹⁰² (Tabela 15). Os valores obtidos para os parâmetros $g_{iso}= 1,9756$ e $A_{iso}= 97,67G$ (quando comparados com vários complexos de VO^{2+}) ¹⁰³, confirmam um ambiente de coordenação equatorial N_4 em torno deste íon.

Este resultado indica que os íons vanadilo dentro da zeólita atuaram como template para a síntese da porfirina, sendo estes boa sonda para caracterização por RPE. No entanto, a intensa linha referente a espécies radiculares, presente no espectro de RPE deste composto, indica que grande quantidade de subproduto (polipirróis) foi obtida durante a reação de encapsulamento e não foi completamente extraída, mesmo após 52 horas de extração contínua em Soxhlet.

Tabela 15: Parâmetros do espectro simulado de VOzeo e VOTPPzeo1

COMPOSTOS	$g_{ }$	g_{\perp}	$A_{ }$	A_{\perp}	g_R
VOzeo	1,9229	1,9690	200 G	75,30 G	---
VOTPPzeo 1	1,9610	1,9840	173 G	60,0 G	2,004

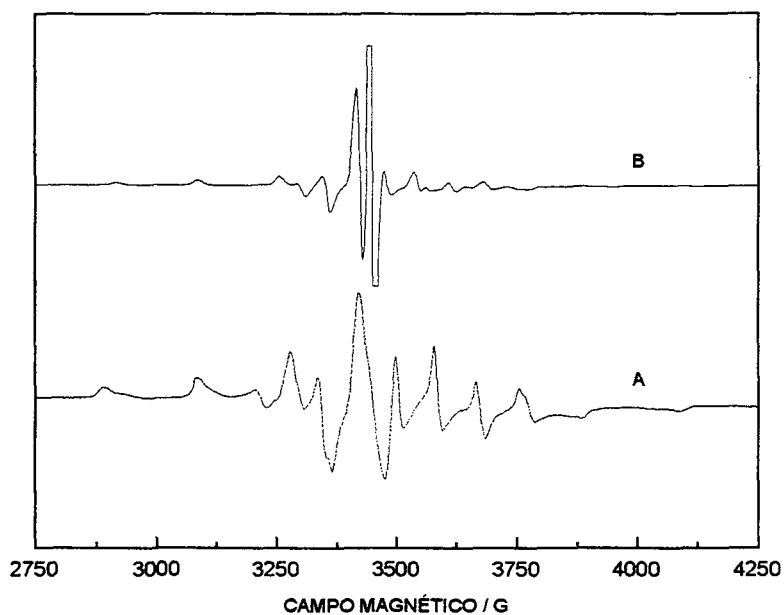


Figura 25: Espectro de RPE de: A- VOzeo e B- VOTPPzeo1 (após 52 horas de extração contínua em Soxhlet) a 77K.

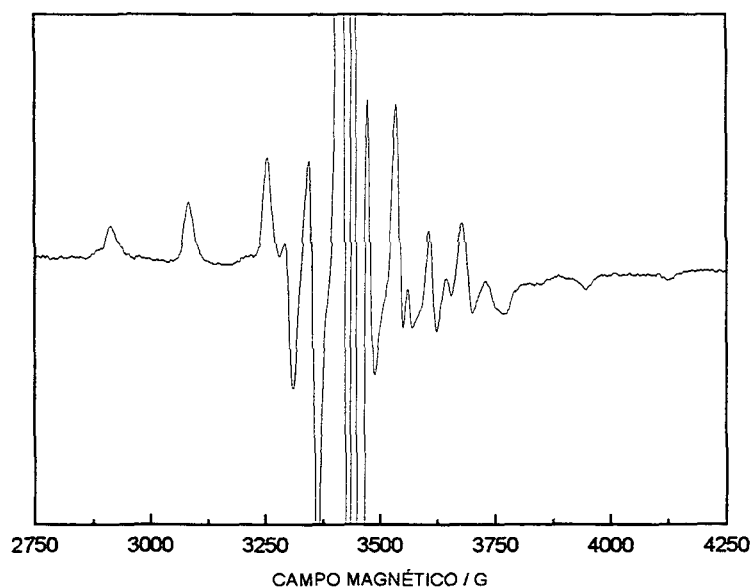


Figura 26: Espectro de RPE do composto VOTPPzeo1 a 77K, após 52 horas de extração contínua em Soxhlet.

4.4.3 Análise por Espectroscopia Vibracional FTIR

Os espectros de FTIR podem fornecer informações a respeito da presença de metalocomplexo intracavidade bem como da cristalinidade da zeólita^{80,81,88,104,105}.

Balkus e colaboradores investigaram sistemas com metaloftalocianinas encapsuladas em zeólita e através de análise por Espectroscopia Vibracional FTIR atribuíram os poucos picos observados entre 1250-1550 cm^{-1} , a estiramentos vibracionais C-C e C=N do anel fenila ou isoindol⁸⁰. Páez-Mozo e colaboradores, estudando sistemas similares ao primeiro, observaram bandas mais significativas, por comparação entre a metaloftalocianina livre e encapsulada, confirmando sua presença na zeólita⁸⁸. Utilizando esta técnica de análise foi possível até mesmo estudar o tipo de complexação (cis ou trans) de diiminas com manganês na cavidade de zeólitas, que foi realizado por Knops-Gerrits e colaboradores¹⁰⁴.

Os produtos sólidos zeolíticos estudados neste trabalho, não apresentaram significativo alargamento das bandas (de estiramento Si-O-Si) ou desdobramentos resultantes de desaluminação. O espectro FTIR da zeólita NaY (Figura 27) apresenta larga banda entre 1030-1040 cm^{-1} , que domina a região do espectro onde podem ser observadas as principais bandas de transições vibracionais das porfirinas. Entretanto, algumas delas podem ser observadas acima de 1200 cm^{-1} e podem ser atribuídas a

estiramentos vibracionais C-C e C=N do anel fenila ou porfirínico ^{14,106} (Figuras 28-32).

A presença de bandas das metaloporfirinas livres nos espectros FTIR dos compostos encapsulados, sugerem que elas estejam nestes sólidos zeolíticos.

As Figuras apresentadas a seguir são correspondentes aos produtos de reações realizadas em ácido propiônico, por serem estes os melhores resultados, e embora houvessem no espectro de FTIR de alguns produtos zeolíticos (principalmente os obtidos em diclorometano) bandas acima de 1200 cm^{-1} , estas podem ser relacionadas com a presença de impurezas, uma vez que metaloporfirinas não foram caracterizadas nestes sólidos.

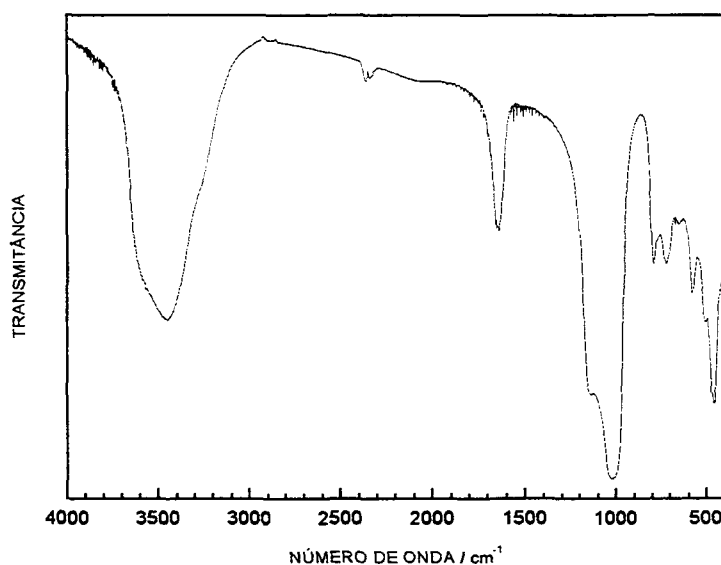


Figura 27: Espectro FTIR obtido da zeólita NaY, em pastilha de KBr, a temperatura ambiente .

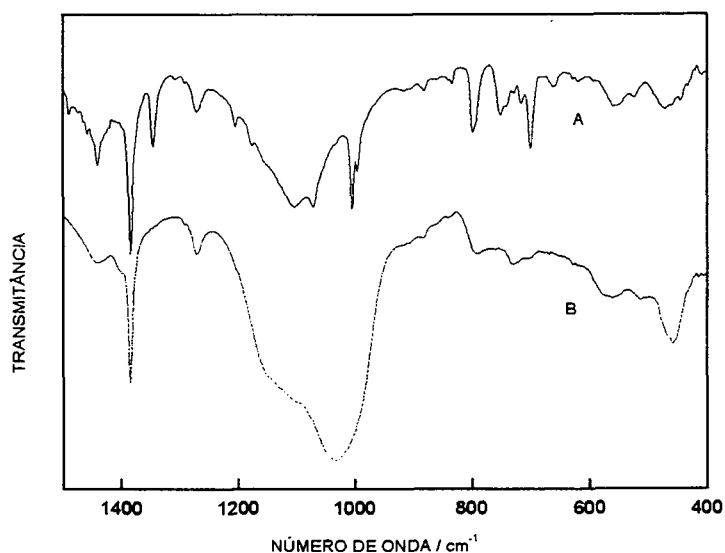


Figura 28: Espectros FTIR obtidos de : A- CuTPP e B- CuTPPzeo1a, em pastilha de KBr, a temperatura ambiente .

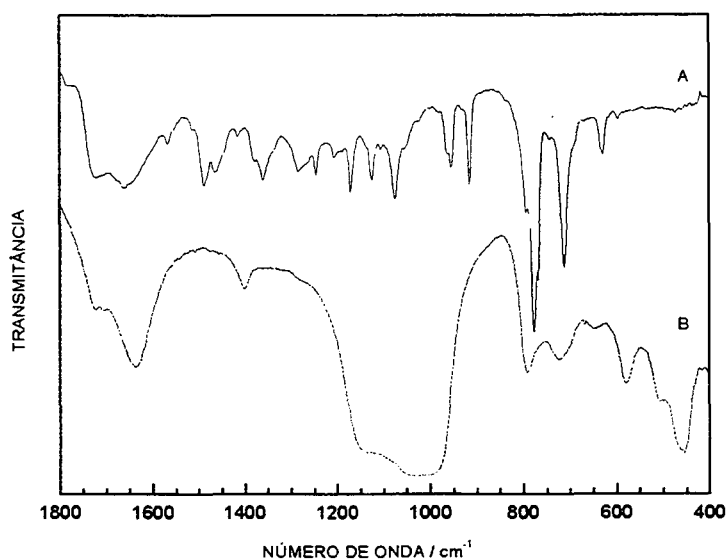


Figura 29: Espectros FTIR obtidos de: A- TMeP e B- CuTMePzeo1c, em pastilha de KBr, a temperatura ambiente .

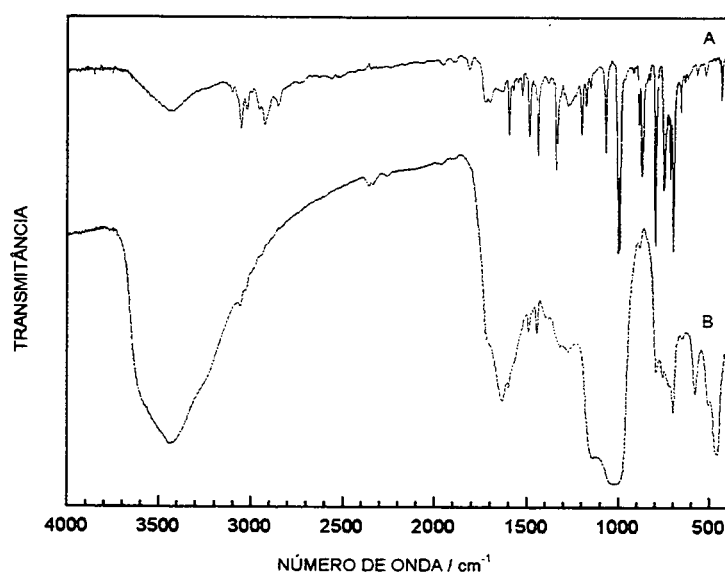


Figura 30: Espectros FTIR obtidos de: A- FeTPP e B- FeTPPzeo1, em pastilha de KBr, a temperatura ambiente .

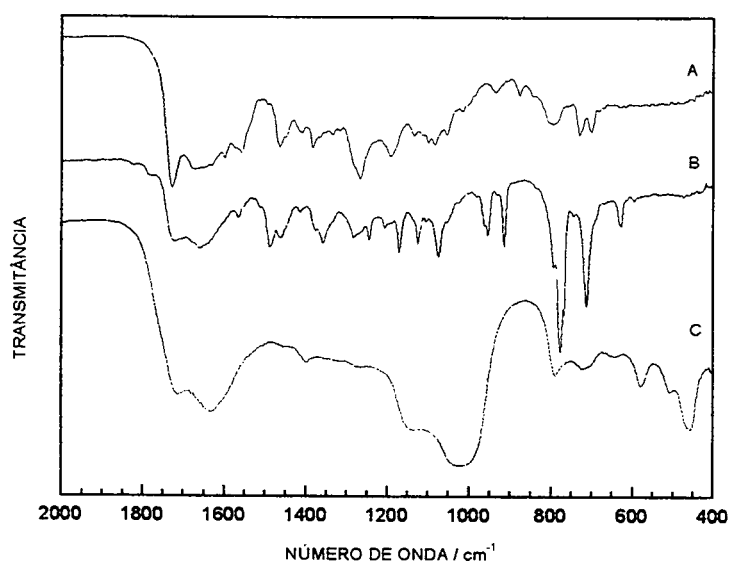


Figura 31: Espectros FTIR obtidos de: A-FeTMeP, B-TMeP e C-FeTMePzeo1, em pastilha de KBr, a temperatura ambiente .

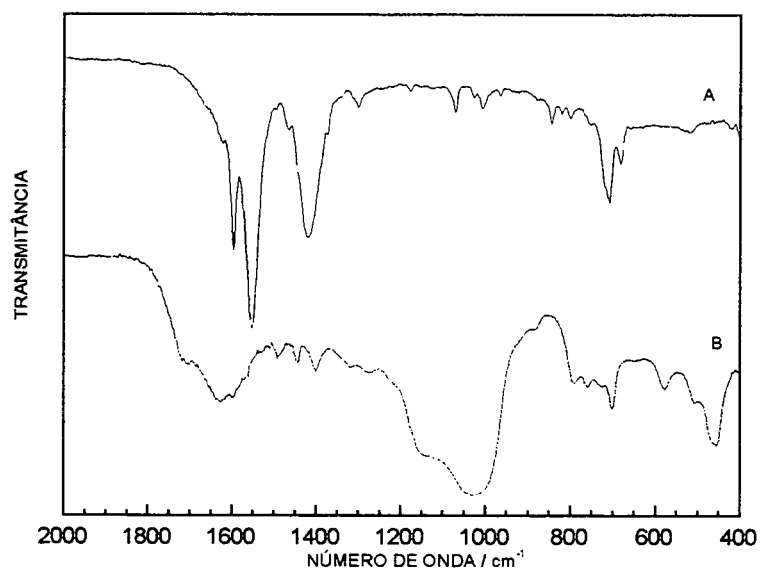


Figura 32: Espectros FTIR obtidos de: A- VOTPP e B- VOTPPzeo1, em pastilha de KBr, a temperatura ambiente.

4.4.4 Análise por Difração de Raios X de pó

A análise por DRX é usada em estudos de sistemas intercalados e encapsulados, para avaliar se ocorreu alguma alteração nas distâncias interplanares dos suportes. Carrado e colaboradores estudaram a síntese de argila hectorita na presença de metaloporfirinas e eles observaram variações nas distâncias interplanares da argila, quando as metaloporfirinas estavam intercaladas, por comparação de seus difratogramas com o de argila sintetizada na ausência de porfirinas ¹⁵.

Trabalhando com metaloftalocianinas encapsuladas em zeólita, Páez-Mozo e colaboradores, analisaram os difratogramas da zeólita pura e dos compostos encapsulados e não observaram diferenças significativas entre eles, significando que a estrutura principal da zeólita tinha sido mantida ⁸⁸.

Os difratogramas de raios X foram obtidos para os sólidos zeolíticos das reações de troca iônica (Mzeo), e para os produtos das reações de encapsulamento de metaloporfirinas antes e depois da purificação em extrator Soxhlet.

O produto da reação de troca iônica Cuzeo-a, apresentou difratograma semelhante ao da zeólita NaY (Figura 33 A e B). Este resultado sugere que não houve destruição da rede cristalina da zeólita e que as distâncias interplanares foram mantidas após a inserção dos íons Cu^{II}.

Para o sólido Fezeo foi possível observar pequena variação na distância interplanar referente ao pico (111) em $2\theta \cong 7^\circ$, que passou de 1,4314 nm (NaY) para 1,3618 nm (Fezeo) (Figura 34 A e B). Contudo a estrutura principal da zeólita foi mantida após a reação de troca iônica com os íons de ferro.

No difratograma obtido para o sólido zeolítico VOzeo, o pico (111) correspondente à distância interplanar de 1,4349 nm (NaY) não aparece, sugerindo que o íon VO^{II} causou alterações na cristalinidade da zeólita (Figura 35 A e B).

Nenhum dos sólidos obtidos nas reações de encapsulamento de CuPorzeo realizadas em ácido propiônico, diclorometano ou metanol, apresentou difratograma característico de produto amorfo ($2\theta \cong 25^\circ$) ou grande redução na intensidade dos picos (Figura 33). Estes resultados sugerem retenção da rede cristalina durante o processo de encapsulamento, até mesmo para reação feita em ácido propiônico como mostrado na Figura 33 C, D e E ¹⁰⁷.

A mesma observação foi possível para os compostos das sínteses FePorzeo, uma vez que após a lavagem dos produtos zeolíticos das reações de encapsulamento, por extração contínua em Soxhlet, a distância interplanar alterada retornou a seu valor original (1,4314 nm) (Figura 34 A, C e E). Além disso, foi observado nos difratogramas dos sólidos FeTPPzeo1 e FeTMePzeo1, redução na intensidade dos picos, mas sem destruição da cristalinidade da zeólita (Figura 34).

Esta redução na intensidade dos picos também foi observada no difratograma do sólido VOTPPzeo1 (comparado ao da zeólita) (Figura 35 A e C) e está relacionada com a presença de filmes poliméricos fortemente aderidos à superfície da zeólita, que podem ser vistos nas micrografias eletrônicas destes compostos (item 4.4.7- Figuras 37, 38,39 e 40).

O filme polimérico presente na superfície dos sólidos zeolíticos FeTPPzeo1, FeTMePzeo1 e VOTPPzeo1 interagem com a radiação X incidente, causando deste modo, diminuição da energia da radiação difratada, que resulta em redução da intensidade do sinal recebido.

Através da análise de amostras do sólido zeolítico FeTPPzeo1, com diferentes tempos de extração contínua em Soxhlet (Figura 34 C e E), pode-se observar que houve certa recuperação na intensidade relativa entre os picos na amostra submetida a maior tempo de extração.

Amostras dos sólidos FeTPPzeo1 e FeTMePzeo1 foram submetidas a reação com ácido clorídrico concentrado a quente, com um teste para extração do conteúdo zeolítico. A análise destas amostras por DRX mostrou que a estrutura cristalina da zeólita foi completamente destruída por este tratamento. Estes difratogramas de composto amorfo ($2\theta \cong 25^\circ$) são apresentados na Figura 36.

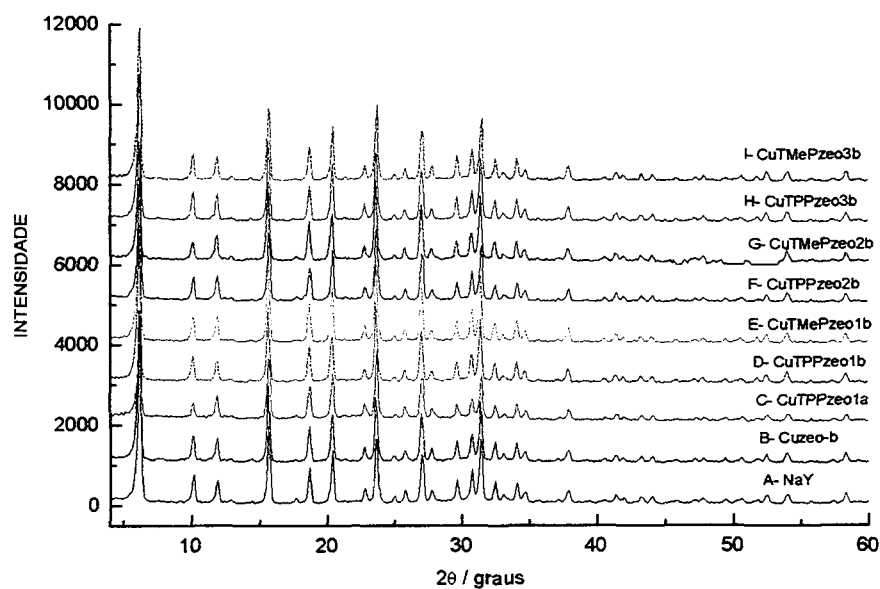


Figura 33: Difratomogramas de Raio X dos compostos de cobre

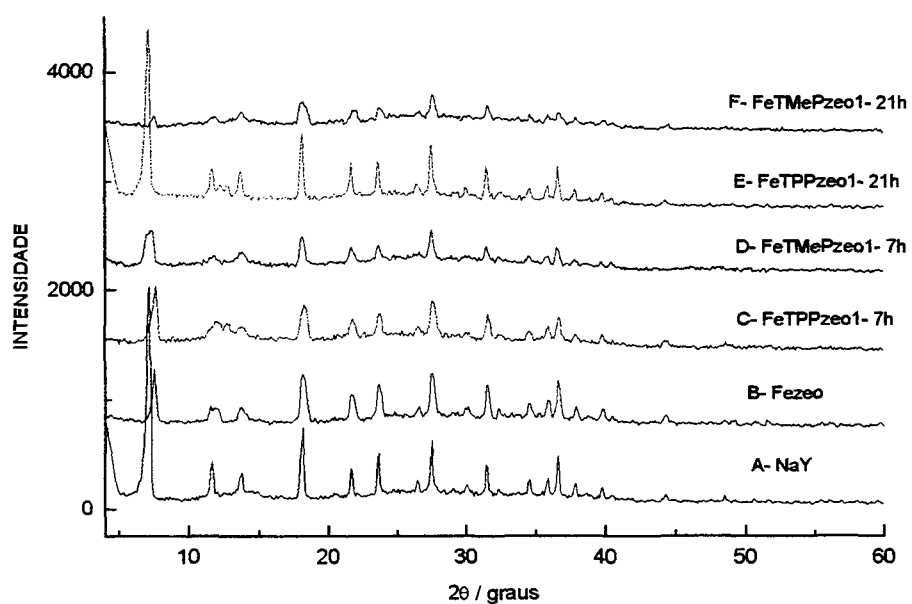


Figura 34: Difratomogramas de Raio X dos compostos de ferro

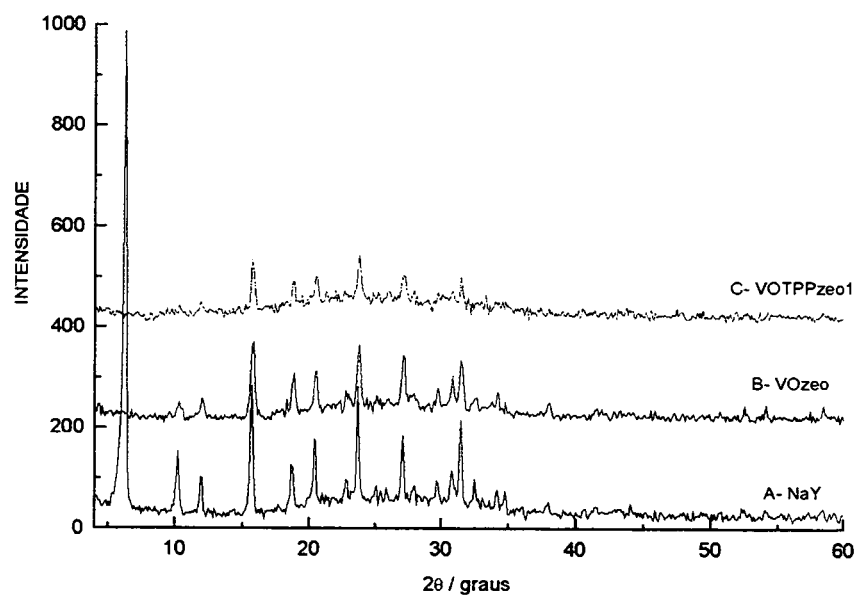


Figura 35: Difrátogramas de Raio X dos compostos de vanádio

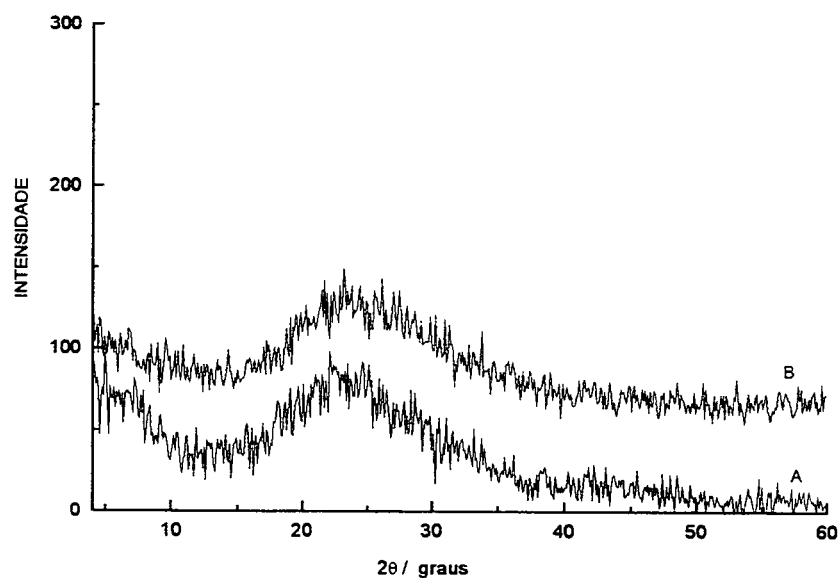


Figura 36: Difrátogramas de Raio X dos compostos: A-FeTPPzeo1 e B-FeTMePzeo1, após reação com HCl.

4.4.5 Análise por Espectrofotometria de Absorção Atômica

A análise de sistemas encapsulados por EAA é muito utilizada para determinar a quantidade de íons metálicos presentes nestes sólidos e serve como base para os cálculos estequiométricos das reações de encapsulamento⁴⁶ e para reações de catálise^{56,61}.

Os resultados das análises de EAA dos produtos zeolíticos das reações de encapsulamento realizadas em ácido propiônico, são apresentados na Tabela 16. Nesta Tabela são mostrados também os resultados obtidos para as Mzeo. Como é possível observar o teor de íons metálicos foi reduzido após as reações de encapsulamento.

Esta redução da quantidade de íons nos sólidos zeolíticos está relacionada com: a- a presença de material orgânico neste sólido após a reação de encapsulamento e b- a lixiviação dos íons metálicos durante estas reações, realizadas em ácido propiônico. A segunda razão é explicada pela obtenção de metaloporfirina nos sobrenadantes das reações (item 4.4.1.1-Figura 21).

Os íons de Fe^{III} foram os que apresentaram redução mais acentuada de seu teor nos sólidos zeolíticos, após as reações de encapsulamento (Tabela 16). O sólido zeolítico VOTPPzeo1, foi o produto que apresentou menor quantidade de íons (Tabela 16). Estes fatos podem estar relacionados com a presença constante da linha referente a espécies radicalares (subprodutos), observada nos espectros de RPE destes compostos (item

4.4.2 - Figuras 24 e 25). A obtenção de grande quantidade de subprodutos deve-se à pouca força template destes íons (Fe^{II} - Fe^{III}) e VO^{II} (porque parte destes íons foram retidos na zeólita) para conduzir à formação da metaloporfirina.

4.4.6 Análise Química Elementar

A AQ é aplicada a sistemas encapsulados, pois permite relacionar a quantidade de ligante com a de íons metálicos presentes intracavidade e determinar a composição e o n° de coordenação do complexo encapsulado. Ainda é possível saber se existe excesso de metal ou de ligante, além de impurezas presentes na cavidade.

Para o sólido CuTPPzeo1a o teor de carbono calculado (18,37%), baseado no teor de íons Cu^{II} (Tabela 16), foi maior do que o obtido na AQ (9,9%) (Tabela 16). Estes dados indicam que há excesso de íons Cu^{II} frente à quantidade de ligante (TPP). No entanto, sua relação com o teor de N é próxima de 1:4 (Tabela 16), como é esperado para a cobreporfirina (CuTPP).

Todos os demais sólidos obtidos nas reações de encapsulamento feitas em ácido propiônico, apresentaram teor de carbono bastante superior ao calculado, segundo o teor de íons metálicos, obtido através de EAA (Tabela 16).

Devido à pequena quantidade de íons presentes nos sistemas Cuzeo-**b** e Cuzeo-**c**, os teores de carbono observados por AQ dos sólidos produzidos nas reações de encapsulamento, provenientes destes sistemas, foram de 2 a 4 vezes superiores aos teores esperados (Tabela 16). Este resultado pode estar relacionado com a menor capacidade template apresentada em sistemas diluídos em termos de íons metálicos, favorecendo a formação de subprodutos como observado pela análise de RPE (item 4.4.2).

Isto também foi observado para os sólidos FeTPPzeo1, FeTMePzeo1 e VOTPPzeo1, contudo, nestes casos o teor de carbono obtido por AQ foi mais de 10 vezes superior ao esperado, com base no teor dos íons metálicos (necessários para a formação das metaloporfirinas) (Tabela 16). Estas observações mostram que grande quantidade de subprodutos foi obtida, induzida provavelmente pela pouca força template destes íons para formar metaloporfirina em maior quantidade.

O teor de nitrogênio fornecido pela AQ dos sólidos zeolíticos também foi bastante elevado, frente ao valor esperado segundo a quantidade de íons nestes sólidos analisados (Tabela 16). Este excesso de nitrogênio pode estar relacionado à presença de polipirróis^{95,96} ou outros subprodutos nitrogenados nestes compostos⁸⁸. Esta observação é reforçada pela análise de RPE pela observação da linha correspondente a espécies radicalares nestes espectros (item 4.4.2- Figura 24 e 25), concordante com a produção de polímeros radicalar de pirrol (polipírrol) como subproduto⁹⁵.

Os sólidos zeolíticos obtidos em reações de encapsulamento realizadas em diclorometano (2) e metanol (3), não foram analisados por esta técnica, porque não havia evidências de obtenção de metaloporfirinas nestes compostos (item 4.4.1.1 e 4.4.1.2).

Tabela 16: Resultados de análise por EAA e AQ dos produtos zeolíticos

COMPOSTOS	% Cu, Fe, V	% C (m/m) ^b		%N (m/m) ^b		[M]/[N] ^c
	(m/m) ^a	AQ	Calc.	AQ	Calc.	
Cuzeo-a	5,19	---	---	---	---	---
Cuzeo-b	1,13	---	---	---	---	---
Cuzeo-c	2,10	---	---	---	---	---
CuTPPzeo1a	2,21	9,9	18,37	1,7	1,9	1: 4
CuTPPzeo1b	0,37	6,5	3,07	0,5	0,33	1: 6
CuTPPzeo1c	0,46	9,7	3,82	1,2	0,40	1: 12
CuTMePzeo1b	0,29	5,1	1,31	0,7	0,25	1: 11
CuTMePzeo1c	0,87	12,2	3,94	2,0	0,76	1: 10
Fezeo	3,38	---	---	---	---	---
FeTPPzeo1	0,36	40,4	3,39	3,7	0,36	1: 41
FeTMePzeo1	0,31	32,5	1,59	5,5	0,31	1: 71
VOzeo	0,74	---	---	---	---	---
VOTPPzeo1	0,18	38,6	1,86	3,7	0,19	1: 75

a- Resultado obtido por análise (EAA). b- Comparação entre o teor de carbono ou nitrogênio, obtido na AQ e o calculado considerando que cada íon está coordenado por um anel porfirínico. c- Relação metal: nitrogênio, baseada em análises por EAA [M] e AQ [N].

4.4.7 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura

A MEV é uma técnica de análise aplicada a sistemas encapsulados, pois pode fornecer informações sobre a cristalinidade da zeólita e a purificação destes compostos após a extração contínua em Soxhlet ^{104,108}.

Os sólidos obtidos nas reações de encapsulamento de metaloporfirinas em zeólita, antes e após purificação por extração contínua, foram analisados por MEV ¹⁰⁹. As micrografias eletrônicas dos sólidos CuTPPzeo**1a**, **1b** e **1c** e CuTMePzeo **1b** e **1c** não apresentaram cristais de cobreporfirina na superfície externa deste sólidos obtidos em meio de ácido propiônico, após extração com diclorometano em Soxhlet como pode ser observado na Figura 37.

As micrografias dos sólidos zeolíticos obtidos nas reações de encapsulamento realizadas em diclorometano (**2b** e **2c**), apresentaram impurezas mesmo após 65 horas de extração em Soxhlet com diclorometano e metanol, sugerindo que este tipo de síntese produziu muitos subprodutos que dificultaram sua purificação, por este método.

Para sínteses feitas em metanol (**3b** e **3c**) não foram observadas através desta análise, alterações na morfologia da superfície quando comparadas a da zeólita NaY. A micrografia da zeólita NaY não é mostrada neste trabalho pois não apresentou qualidade fotográfica suficiente e a análise comparativa foi realizada baseado nas imagens observadas durante a MEV.

Para os compostos VOTPPzeo1, FeTPPzeo1 e FeTMePzeo1 a presença de material orgânico não porfirínico (itens 4.4.2 e 4.4.6) na superfície zeolítica foi observada mesmo após 100 horas de extração em Soxhlet como pode ser visto nas Figuras 38, 39 e 40. Isto mostra que maior tempo de purificação deve ser despendido para limpar totalmente a superfície da zeólita destas impurezas, que podem bloquear alguns dos caminhos difusionais do suporte zeolítico, interferindo em futuras aplicações catalíticas destes compostos.

Na tentativa de retirar o filme polimérico da superfície destes sólidos, estes foram submetidos a agitação em banho de ultrassom durante 1 hora, com diclorometano. Contudo, este tratamento realizado não foi suficiente para total purificação, como é mostrado na Figura 41.

Os resultados obtidos com esta técnica de análise mostraram que em reações de encapsulamento feitas em ácido propiônico (1) e utilizando o íon cobre como template para a formação da metaloporfirina, foram produzidos compostos com menos subprodutos adsorvidos na superfície externa da zeólita.

Entretanto, quando foram utilizados íon ferro ou vanadilo com função template, os compostos produzidos foram de difícil purificação devido à grande quantidade de material orgânico não porfirínico adsorvido na superfície zeolítica, mostrando que estes íons têm pouca força template para conduzir a formação da metaloporfirina.

Embora grande parte dos íons vanadilo tenha sido retirado da VOzeo durante a reação de encapsulamento, como observado por EAA (item 4.4.5), pequena quantidade de VOTPP foi formada na solução sobrenadante, e o filme polimérico presente no sólido VOTPPzeo1 observado na MEV (Figura 38), foi obtido em grande quantidade como mostrado na AQ e RPE (itens 4.4.6 e 4.4.2). Estas observações indicam que o íon vanadilo não foi um bom agente template.

Os resultados das análises por MEV permitem concluir, que a extração em Soxhlet é eficiente para purificação dos produtos das reações de encapsulamento, se um tempo suficiente de extração é despendido.

No trabalho paralelo desenvolvido com metaloporfirinas neutras e carregadas, de Co^{2+} , Mn^{2+} e Fe^{3+} aderidas a zeólita através de interação eletrostática (item 3.5), não foi observada adsorção de metaloporfirinas neutras (item 4.3), indicando que o método de lavagem por extração contínua dos sólidos obtidos nas reações de encapsulamento é suficiente mesmo quando metaloporfirinas são obtidas no sobrenadante⁸⁹.

As micrografias obtidas para metaloporfirinas catiônicas adsorvidas na zeólita (item 3.5) apresentaram superfície zeolítica limpa de filme polimérico (Figura 42). As metaloporfirinas neutras que não apresentaram adsorção na zeólita, não foram analisadas por esta técnica.



Figura 37: Micrografia Eletrônica da CuTPPzeo1a, após 43 h de extração em Soxhlet

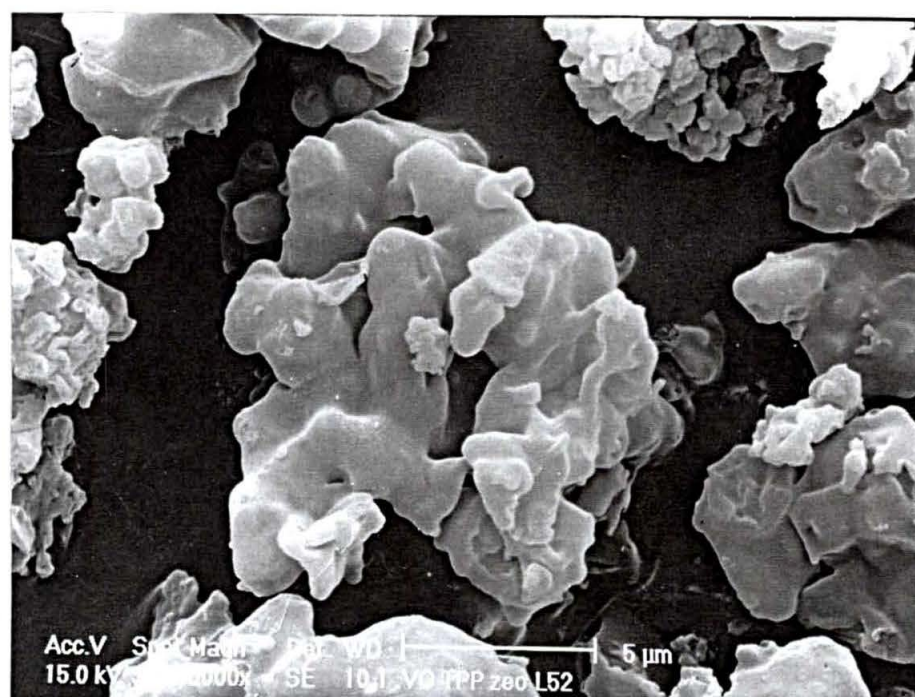


Figura 38: Micrografia Eletrônica da VOTPPzeo1, após 53 h de extração em Soxhlet

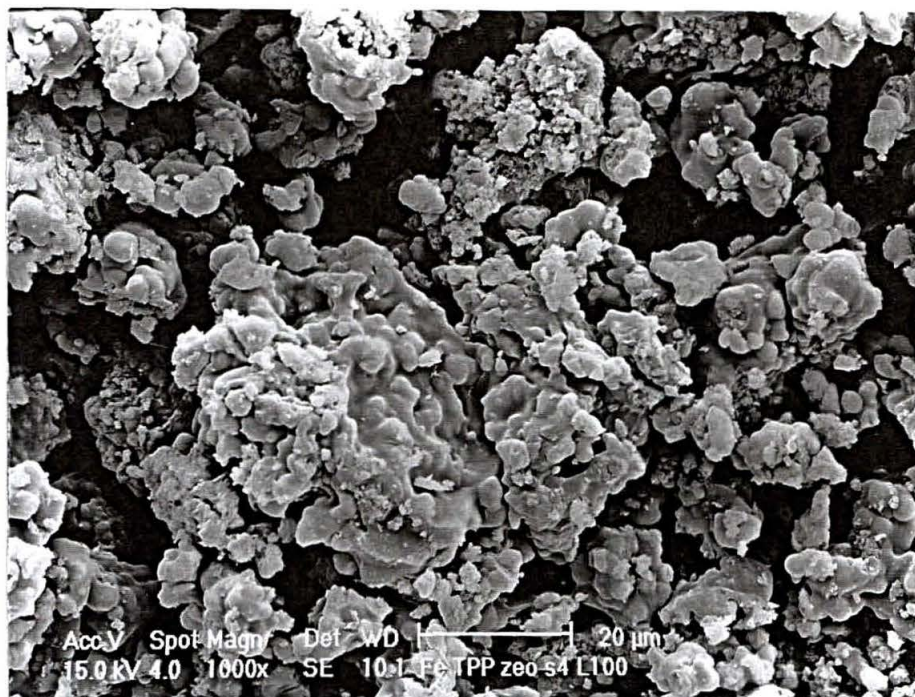


Figura 39: Micrografia Eletrônica da FeTPPzeo1, após 100 h de extração em Soxhlet

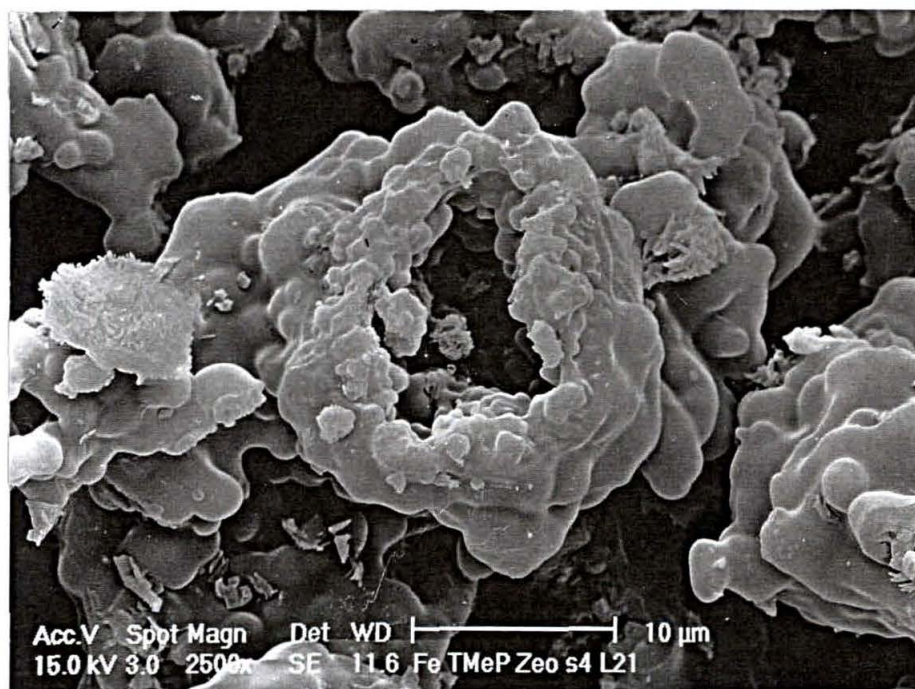


Figura 40: Micrografia Eletrônica da FeTMePzeo1, após 21 h de extração em Soxhlet

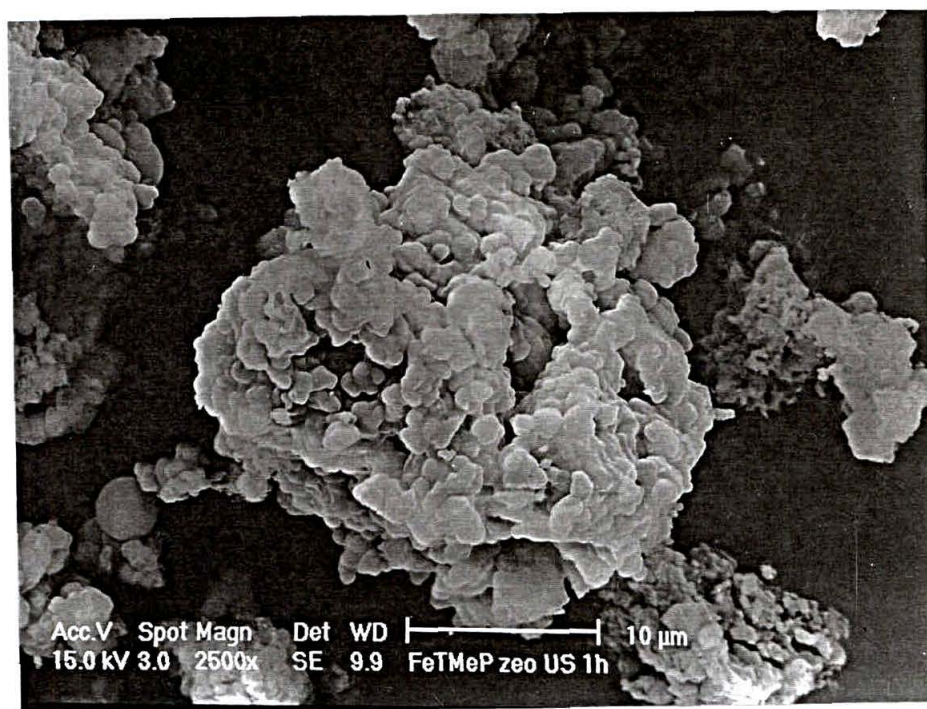


Figura 41: Micrografia Eletrônica da FeTMePzeo1, após 100 h de extração em Soxhlet e 1 h de agitação em banho de ultrassom.

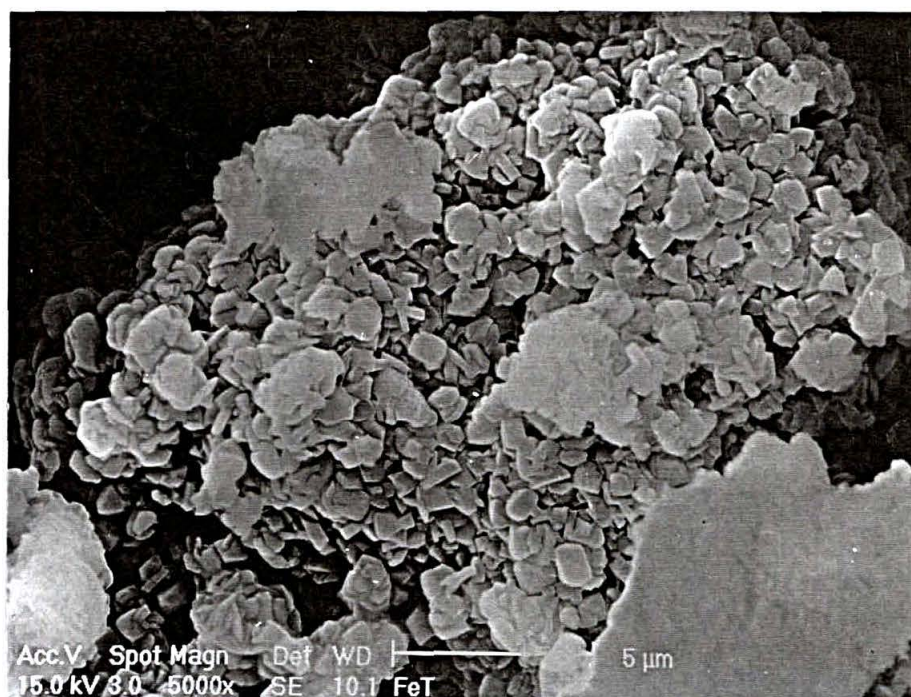


Figura 42: Micrografia Eletrônica da FeTM4PyPzeo.

4.4.8 Análise Térmica

Os resultados obtidos por esta técnica de análise podem fornecer informações quanto à quantidade de complexo encapsulado obtido ⁸⁸ e quanto à relação metal ligante presentes na cavidade ¹⁰⁴. Além disso, a AT pode ser utilizada para estudar o processo de encapsulamento ¹¹⁰. A AT dos sólidos zeolíticos obtidos em reações de encapsulamento realizadas em ácido propiônico indicam também a presença de metaloporfirinas na cavidade zeolítica.

As curvas de AT obtidas para os compostos CuTPPzeo1a e CuTPP, em atmosfera de N₂ (Figura 43), mostram que a queima do material orgânico (MO) presente no sólido CuTPPzeo1a ocorre em temperatura (651,0 °C) maior que aquela observada para este fenômeno na CuTPP (546,9 °C). Foi observado também que a queima deste sólido zeolítico exibe curva de AT mais assimétrica que a observada para a metaloporfirina livre. Estes resultados, sugerem que a cobreporfirina esteja em ambiente interno da zeólita, que dificulta a sua queima ⁸⁸.

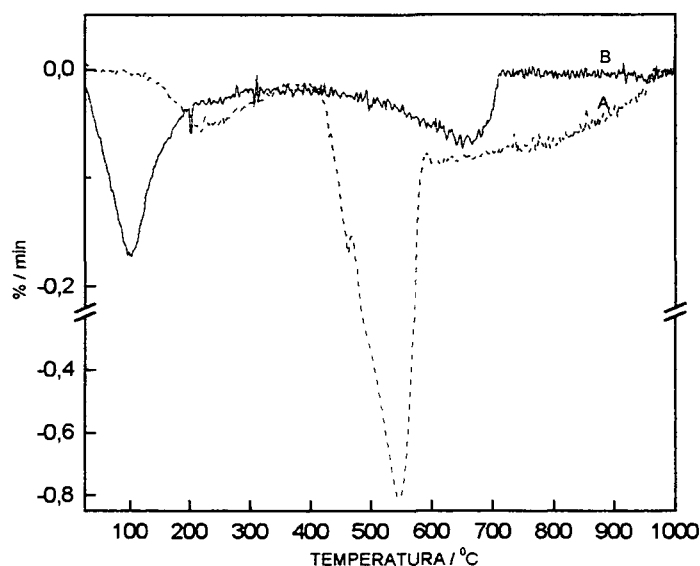


Figura 43: Derivada da curva de TG de: A-CuTPP e B-CuTPPzeo1a.

As medidas de análise térmica (Termogravimetria (TG) e Calorimetria Diferencial de Varredura (CDV)) foram realizadas para as amostras de sólidos zeolíticos obtidos nas reações de encapsulamento em meio de ácido propiônico, em atmosfera estática de ar.

A zeólita NaY apresentou curvas de AT (Figura 44 A), com processo endotérmico de perda de massa, entre 40 e 120 °C, correspondente à água de hidratação, que representa cerca de 23 % da massa da zeólita. Na curva de AT referente a análise de CDV da zeólita (Figura 44 A —), é possível observar um processo endotérmico em torno de 900 °C, que pode ser relacionado com destruição da estrutura da zeólita, pois este fenômeno, não

implica em perda de massa como e é mostrado na curva de TG (Figura 44 A —).

Quando os íons de Cu^{II} estão presentes na zeólita (Cuzeo-b) (Figura 44 B —), esta destruição ocorre em temperatura inferior (851°C), que sugere que os íons Cu^{II} possam estar desestabilizando o retículo cristalino da zeólita NaY. A perda de massa observada para a Cuzeo-b, de cerca de 21 %, pode ser correspondente à água coordenada.

As demais Mzeo não foram analisadas por esta técnica, pois o objetivo de utilizar esta análise, era diferenciar as metaloporfirinas livres (MPor), encapsuladas (MPorzeonX) e adsorvidas mecanicamente na zeólita (MPor+ NaY), segundo as variações de temperatura de queima da MO e as formas das curvas de AT.

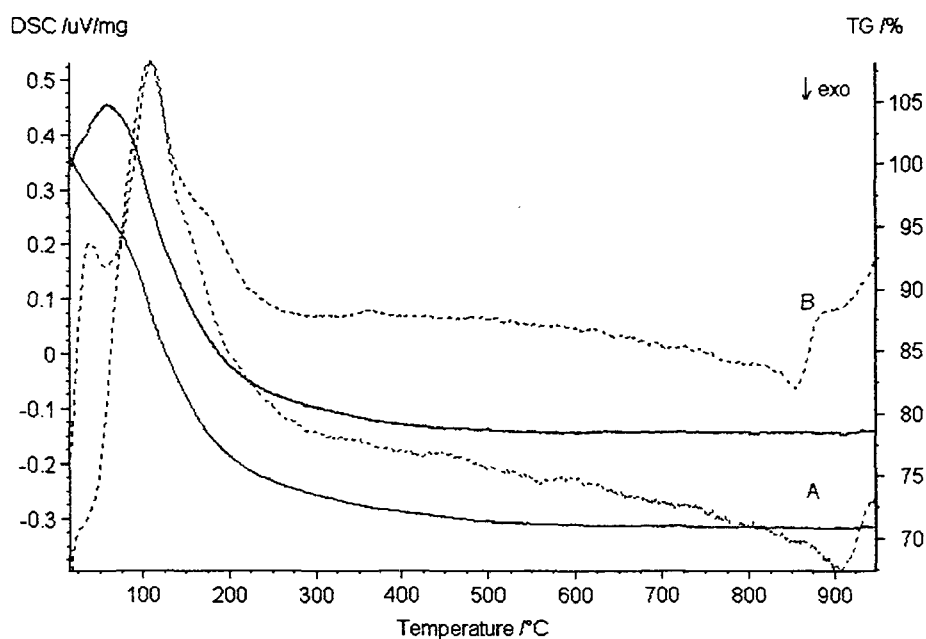


Figura 44: Curva de TG(—) e CDV (---) de: A- NaY e B- Cuzeo-b.

O teor de MO presente nos sólidos zeolíticos obtidos pela análise TG, é apresentado na Tabela 17. Cálculos realizados, considerando que toda a MO queimada fosse proveniente de metaloporfirinas, forneceram resultados bastante similares, fazendo a mesma consideração, baseada no teor de carbono determinada por AQ (item 4.4.6).

A quantidade de umidade (água) foi determinada por esta técnica para compostos encapsulados. Os valores obtidos se encontraram entre 7% (VOTPPzeo1) e 21% (CuTMePzeo1c); e para os complexos livres (CuTPP) e (FeTPP e FeTMeP) este teor esteve entre 2,8% e 11% respectivamente.

Tabela 17: Teor de Carbono e de MO nos produtos zeolíticos

COMPOSTOS	%C (AQ)	MolsPor/g ^a (AQ)	% M.O. (AT)	MolsPor/g ^a (AT)	%C(calc.)-MolsPor/g ^b
CuTPPzeo1a	9,9	$1,87 \times 10^{-4}$	11,0	$1,78 \times 10^{-4}$	18,37 - $3,48 \times 10^{-4}$
CuTPPzeo1b	6,5	$1,23 \times 10^{-4}$	5,7	$9,3 \times 10^{-5}$	3,07 - $5,81 \times 10^{-5}$
CuTMePzeo1b ^c	5,1	$1,77 \times 10^{-4}$	-----	-----	1,31 - $4,55 \times 10^{-5}$
CuTPPzeo1c	9,7	$1,84 \times 10^{-4}$	10,3	$1,68 \times 10^{-4}$	3,82 - $7,23 \times 10^{-5}$
CuTMePzeo1c	12,2	$4,24 \times 10^{-4}$	8,6	$2,35 \times 10^{-4}$	3,94 - $1,37 \times 10^{-4}$
FeTPPzeo1	40,4	$7,65 \times 10^{-4}$	43,2	$7,03 \times 10^{-4}$	3,39 - $6,42 \times 10^{-5}$
FeTMePzeo1	32,5	$1,13 \times 10^{-3}$	29,1	$7,95 \times 10^{-4}$	1,59 - $5,52 \times 10^{-5}$
VOTPPzeo1	38,6	$7,31 \times 10^{-4}$	44,0	$7,2 \times 10^{-4}$	1,86 - $3,52 \times 10^{-5}$

a- A quantidade de porfirina (metaloporfirina), foi calculada considerando que toda MO presente no sólido fosse porfírica. b- Com base no teor de metais nestas amostras, foi calculado o teor de carbono necessário para sua complexação, e então a quantidade mínima de metaloporfirina, para que todos os íons estivessem complexados. c- A medida de AT deste composto não foi concluída, por problemas técnicos.

Os resultados discutidos a seguir, serão apresentados para cada sistema, devido as diferentes estabilidades inerentes destes compostos, além das diferentes quantidades de material utilizadas nas análises.

O teor de MO dos sólidos CuTPPzeo**1a**, **1b** e CuTPP+NaY medidos na inflexão dos picos de CDV foram menores que o teor observado para a CuTPP (Figura 45). Isto ocorre porque cerca de 80 % da CuTPP livre, é queimada, restando somente CuO. Os compostos encapsulados ou adsorvidos, no entanto, representam no sólido zeolítico minoria em termos de massa e a queima destes sistemas implica em menor quantidade de MO.

A derivada da curva de TG, obtida para estas cobreporfirinas: livre, encapsuladas e adsorvida (Figura 46), mostra que a queima da MO ocorre em temperatura superior, para os sistemas encapsulados CuTPPzeo**1a** e **1b**, além disso, o pico observado é bastante largo assimétrico para estes processos de queima, sugerindo que as metaloporfirinas destes sistemas estão em ambiente interno da zeólita, pois, quando adsorvida superficialmente (CuTPP+NaY) esta queima ocorre com um pico fino, simétrico e similar ao da metaloporfirina livre (CuTPP).

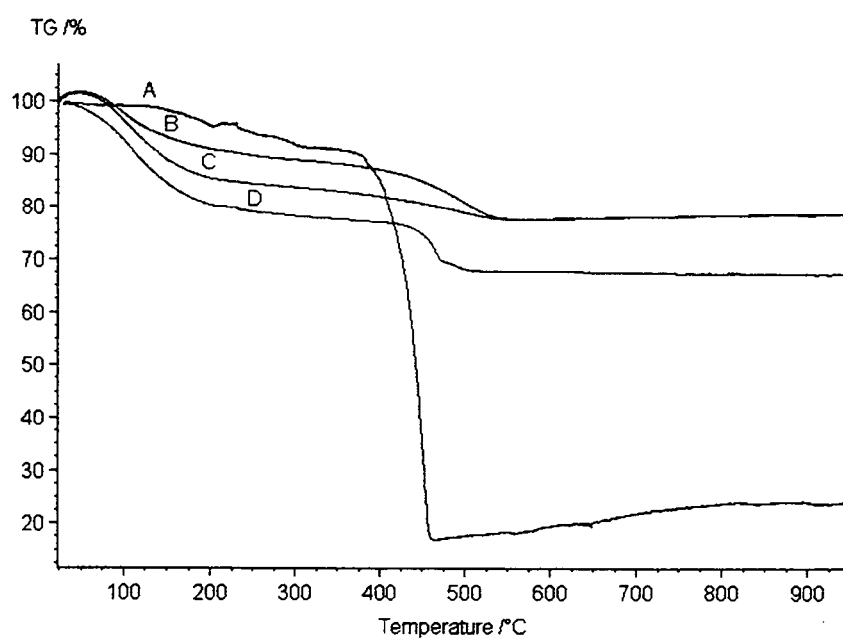


Figura 45: Curva de TG de: A- CuTPP, B- CuTPPzeo1a, C- CuTPPzeo1b e D- CuTPP+NaY.

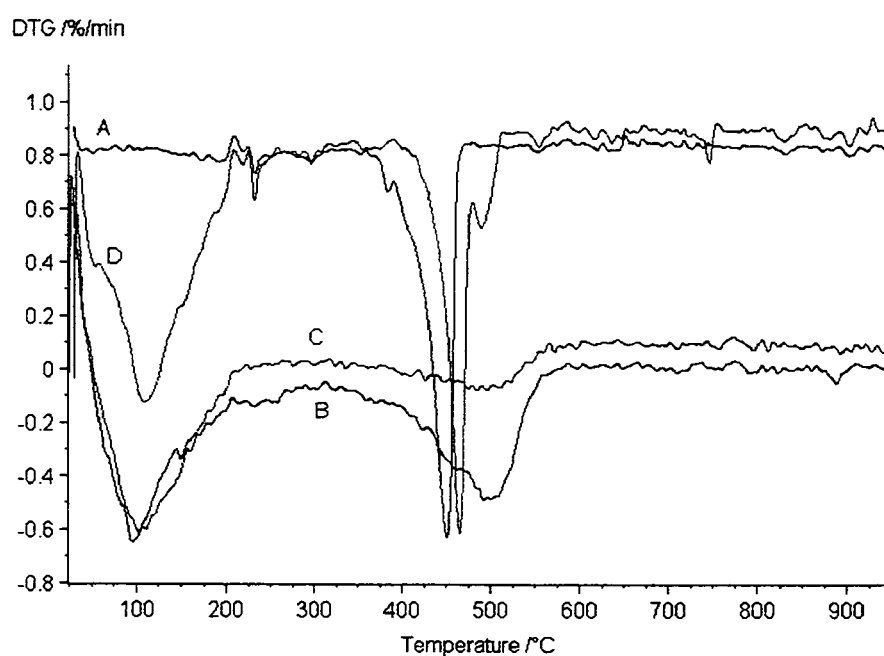


Figura 46: Curva da DTG de: A- CuTPP, B- CuTPPzeo1a, C- CuTPPzeo1b e D- CuTPP+NaY.

Para os compostos CuTMePzeo1c e CuTMeP+NaY, o teor de MO queimado (medido na inflexão da curva de CDV) também foi menor que o observado para a CuTMeP livre (Figura 47). A derivada da curva de TG apresentada na Figura 48 não mostra diferenças significativas no processo de queima destes compostos, e a queima da MO da CuTMeP ocorre próximo de 300 °C, em pico fino e definido. Uma melhor análise destes processos de queima, pode ser realizada observando as curvas de AT referentes a CDV para estes compostos, mostrado na Figura 49.

Os resultados de CDV, apresentados na Figura 49, mostram que o processo de queima para o sólido produzido na reação de encapsulamento CuTMePzeo1b, ocorre em amplo processo exotérmico, entre 300 e 500 °C, bastante diferente da porfirina livre ou adsorvida. Estes resultados sugerem que a metaloporfirina e talvez certa quantidade de subprodutos, estejam encapsulado na NaY.

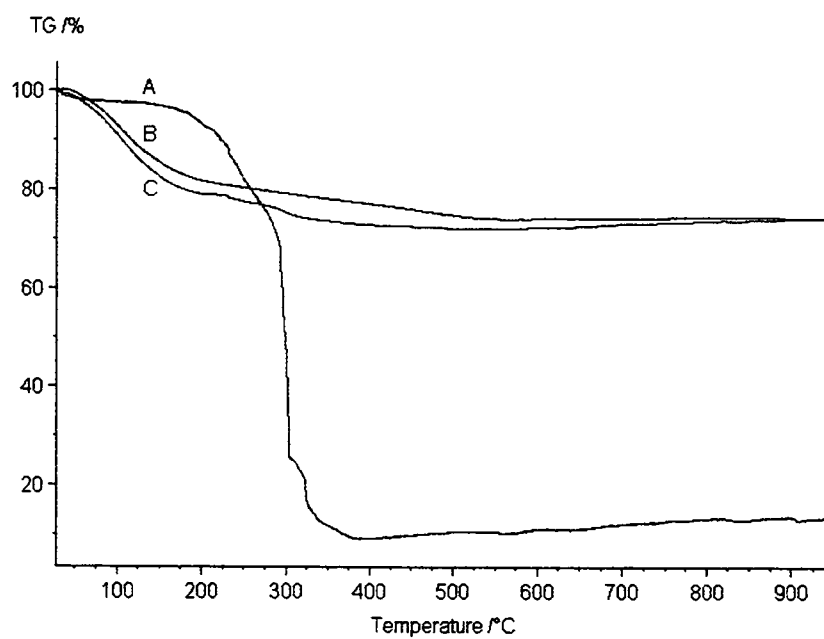


Figura 47: Curva de TG de: A- CuTMeP, B- CuTMePzeo1c e C- CuTMeP+NaY.

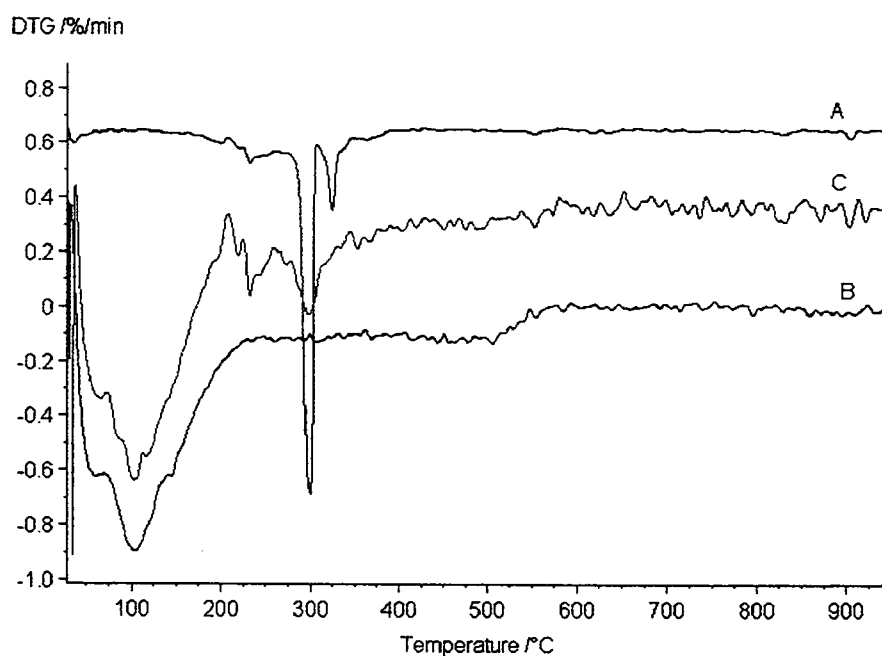


Figura 48: Curva da DTG de: A- CuTMeP, B- CuTMePzeo1c e C- CuTMeP+NaY.

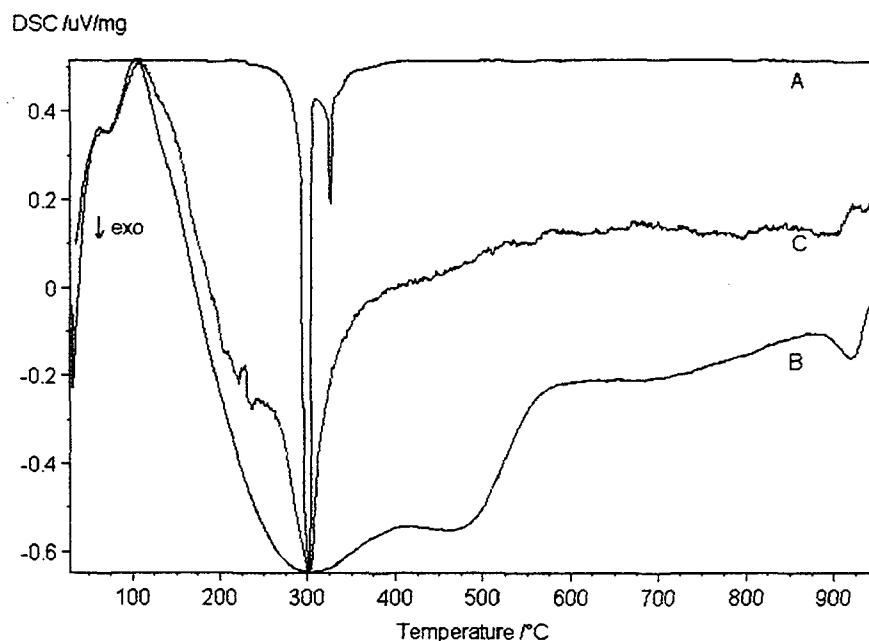


Figura 49: Curva de CDV de: A- CuTMeP, B- CuTMePzeo1c e C- CuTMeP+NaY.

As curvas da DTG obtidas para os sólidos FeTPP, FeTPPzeo1 e FeTPP+NaY são apresentadas na Figura 51 e mostram que as queimas da MO destes compostos ocorrem em temperaturas bastante similares, mas o pico observado para o sistema encapsulado é mais largo e assimétrico que aquele apresentado pela metaloporfirina livre. A quantidade de MO presente no sólido FeTPPzeo1 (Figura 50 B), é grande comparado aos demais compostos encapsulados, concordante com os resultados de RPE (item 4.4.2), AQ (item 4.4.6) e MEV (item 4.4.7), os quais indicam a presença de polímeros que são subprodutos dos processos de síntese destes compostos.

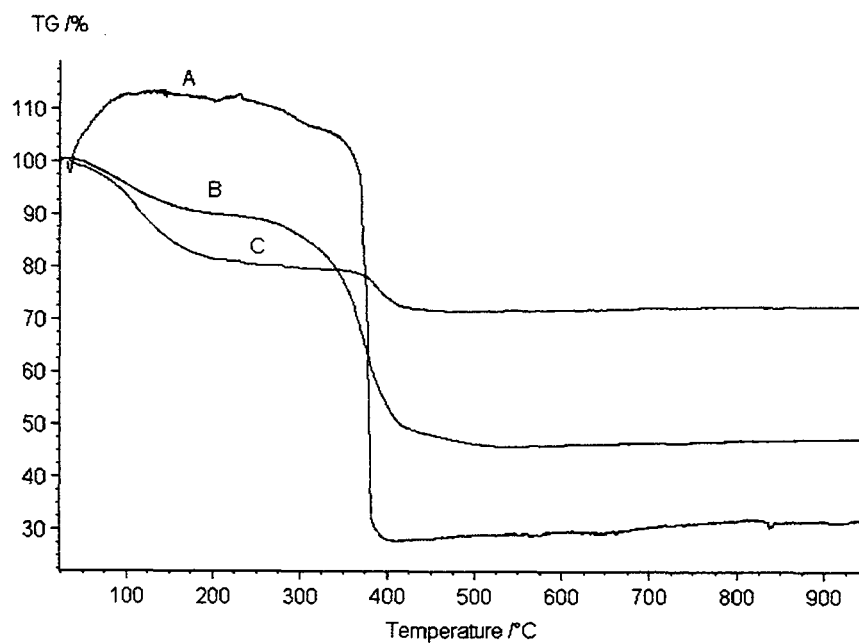


Figura 50: Curva de TG de: A- FeTPP, B- FeTPPzeo1 e C- FeTPP+NaY.

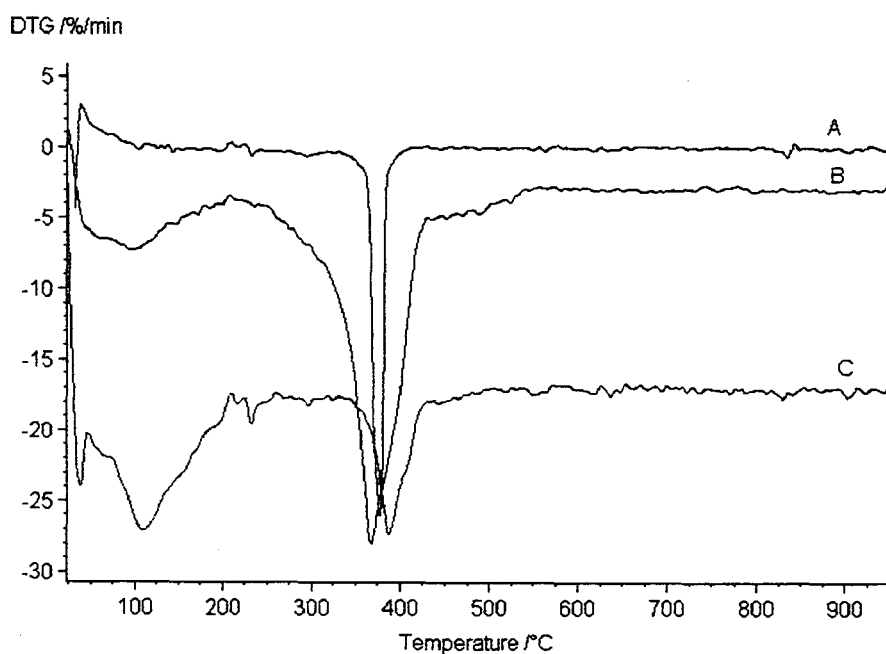


Figura 51: Curva da DTG de: A- FeTPP, B- FeTPPzeo1 e C- FeTPP+NaY.

Devido à pequena quantidade de material sólido de VOTPP disponível para análise por AT, as curvas de TG e DTG para este composto não foram bem definidas. Contudo, análises comparativas entre este sistema livre e os sólidos VOTPPzeo1 e VOTPP+NaY são apresentadas nas Figuras 52, 53 e 54 e mostram que: a- o composto encapsulado (Figura 52 B) apresenta grande teor de MO comparável ao observado para FeTPPzeo1, b- a queima da MO da VOTPPzeo1 ocorre em pico assimétrico (Figura 53 B) e c- o fenômeno exotérmico inicia-se em uma temperatura menor para o sistema adsorvido do que para o sistema encapsulado, provavelmente devido à maior dispersão da zeólita no sólido VOTPP+NaY (Figura 54).

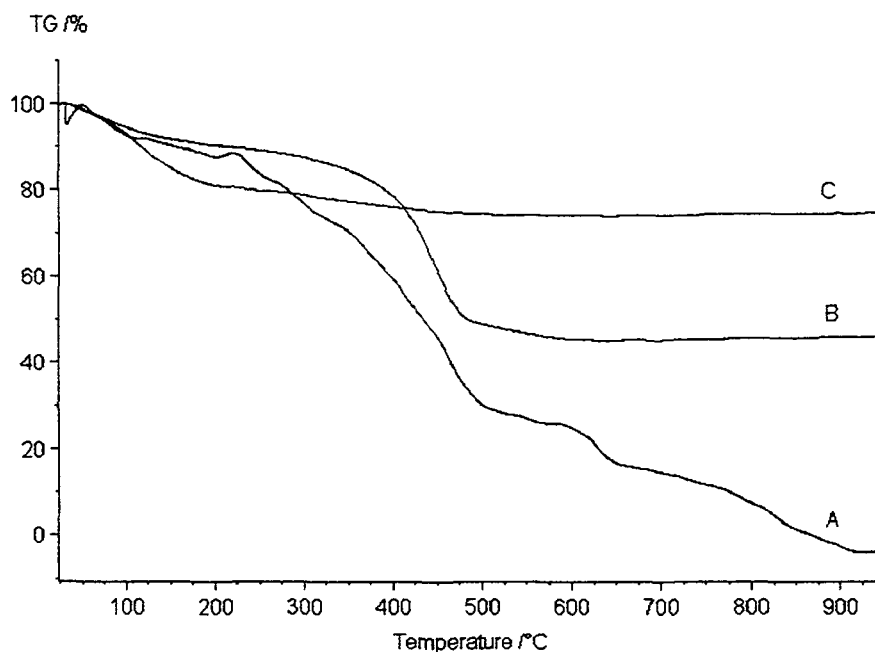


Figura 52: Curva de TG de: A- VOTPP, B- VOTPPzeo1 e C- VOTPP+NaY.

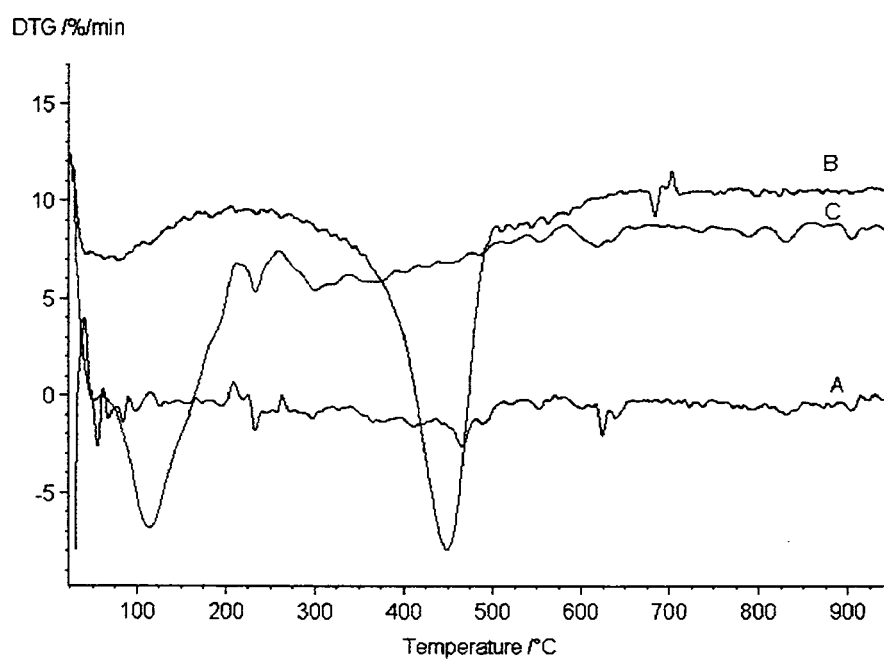


Figura 53: Curva da DTG de: A- VOTPP, B- VOTPPzeo1 e C- VOTPP+NaY.

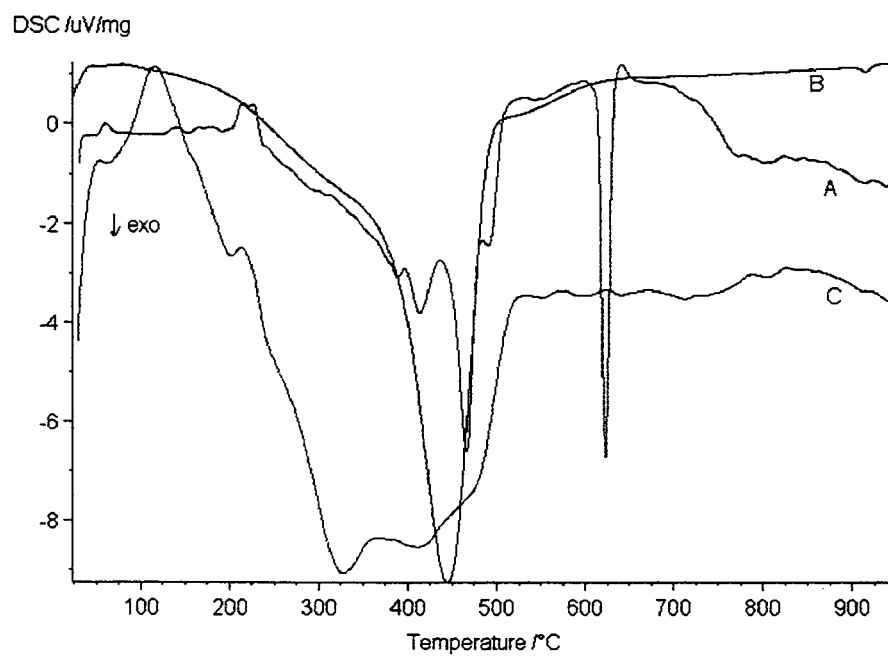


Figura 54: Curva de CDV de: A- VOTPP, B- VOTPPzeo1 e C- VOTPP+NaY.

As cores dos produtos da queima dos complexos livres foram típicas dos óxidos dos metais, alaranjado (Fe_2O_3) para as amostras de FePor e preta (CuO) para CuTPP. Entretanto, os compostos encapsulados e adsorvidos apresentavam cores mais claras, como verde claro (CuTPPzeo1a), azul claro-quase branco (CuTMeP+NaY), amarelo claro - quase branco (VOTPPzeo1) e rosa alaranjado (FePor+NaY). Somente o produto da queima da VOTPP+NaY apresentou pequena quantidade de sólido escuro (V_2O_5) entre o material final. Além disso, esta foi a única amostra que vitrificou durante o processo de queima.

Uma análise mais geral dos resultados das AT pode ser resumida da seguinte maneira:

a- a queima da matéria orgânica ocorre de modo geral em menor temperatura para os compostos adsorvidos, que para os encapsulados. Este fato pode estar relacionado ao fenômeno de superfície na queima do material adsorvido, que está mais acessível ao O_2 e à combustão.

b- para os materiais encapsulados, a difusão do O_2 e a queima desta MO dispersa, pode estar dificultando a combustão, levando ao deslocamento para maiores temperaturas da curva de análise térmica para a queima da MO (medida na inflexão da CDV).

Os resultados dispostos acima sugerem que as metaloporfirinas encapsuladas estão em ambiente diferente (interno) daquele de metaloporfirinas adsorvidas.

A MO das metaloporfirinas livres foi queimada e apresentou picos mais finos e melhores definidos que os observados para os compostos encapsulados (medida na inflexão da CDV). Estes dados sugerem que o fenômeno de difusão na zeólita influencia no processo de queima da MO, ampliando a faixa de temperatura em que esta ocorre.

A série de ferro-tetrafenilporfirina foi a que apresentou menor grau de diferença entre os fenômenos de queima da MO, dos compostos: livre (FeTPP), encapsulado (FeTPPzeo1) e adsorvido (FeTPP+NaY), sendo considerado o sistema mais regular.

A VOTPP+NaY apresentou curva de análise térmica mais assimétrica que a de VOTPPzeo, diferindo-se dos demais compostos analisados. Este fato pode estar relacionado ao baixíssimo teor de MO no composto adsorvido, comparado ao encapsulado, como observado também por AQ (4.4.6).

4.4.9 Análise por Ressonância Magnética Nuclear de Carbono

Os espectros de ^{13}C -RMN das metaloporfirinas na zeólita (sólidos), utilizando a técnica CP/MAS, apresentam picos largos frente aos observados na análise de porfirinas em solução, devido à redução da simetria efetiva das metaloporfirinas encapsuladas, ao efeito intermolecular do sistema π conjugado da porfirimina e aos lentos processos conformacionais (que são rápidos em solução) ¹¹⁰ (para maiores detalhes ver apêndice 1.6.1).

Uma análise comparativa dos espectros obtidos, para os produtos sólidos das reações de encapsulamento realizadas em ácido propiônico, pode fornecer dados a respeito dos compostos obtidos e da presença de subprodutos nestas amostras.

Abaixo são apresentados os resultados em termos da percentagem aproximada de carbonos aromáticos e alifáticos presentes nas amostras sólidas analisadas (Tabela 18) (Figuras 55-62).

Tabela 18: % Carbonos alifáticos e aromáticos obtida pela análise ^{13}C -RMN, CP/MAS nos produtos zeolíticos.

COMPOSTOS	%C ^a	%C ^a	%C ^a	%C ^a	%C ^b
	0-20	20-70	100-130	130-165	Arom. - Alif.
CuTPPzeo1a	4,3	15,7	70,9	9,1	80,0 - 20,0
CuTPPzeo1b	0,2	21,7	71,8	6,3	78,1 - 21,9
CuTMePzeo1b	7,7	21,4	62,8	8,1	70,9 - 29,1
CuTPPzeo1c	0,7	21,4	71,9	6,0	77,9 - 22,1
CuTMePzeo1c	16,0	15,4	64,2	4,4	68,6 - 31,4
FeTPPzeo1	1,8	5,6	92,0	0,6	92,6 - 7,4
FeTMePzeo1	10,4	15,6	69,0	5,0	74,0 - 26,0
VOTPPzeo1	1,2	14,3	83,8	0,7	84,5 - 15,5

a- Em deslocamento químico de 0-20 ppm tem-se C referente a metilas alifáticas em geral, de 20-70 ppm a C de metilenos e metinos alifáticos (incluindo próximos a heteroátomos), de 100-130 ppm a C aromáticos não substituídos e de 130-165 ppm a C aromáticos substituídos e/ou ligados a heteroátomos.

b- A %C aromáticos é resultante da medida entre 100-165 ppm e a %C alifáticos medida entre 0-70 ppm.

Observa-se que para as amostras metiladas CuTMePzeo1b, CuTMePzeo1c e FeTMePzeo1, a percentagem de carbonos metílicos em geral (0-20 ppm) são maiores que nas demais amostras, e que os teores de carbonos saturados totais são também maiores para estas amostras, como era esperado, devido à presença de grupos metila nas posições meso do anel porfirínico.

Os sólidos obtidos nas reações de encapsulamento FeTPPzeo1 e VOTPPzeo1, apresentam teor de carbonos aromáticos totais maiores que os observados para as demais sólidos, indicando a presença de materiais deste tipo em metalocomplexos e impurezas.

Os espectros de ^{13}C -RMN dos sólidos zeolíticos CuTPPzeo1a e CuTPPzeo1b (Figuras 55 e 56) são bastante semelhantes, e concordam com a presença do mesmo composto (metaloporfirina) na zeólita. O sólido CuTPPzeo1c no entanto, para o qual não houve evidências da presença da cobreporfirina na zeólita (item 4.4.1.2), apresentou espectro diferente dos dois primeiros (Figura 58), principalmente na região entre 100-165 ppm, referente aos carbonos aromáticos totais.

Na Figura 57 é mostrado o espectro de ^{13}C -RMN obtido para o sólido CuTMePzeo1b, que é um pouco diferente daquele do sólido CuTMePzeo1c (Figura 59); este último contém menos sinais correspondentes a ruídos e picos menos amplos entre 0-70 ppm que os observados para o sólido FeTMePzeo1 (Figura 61).

Segundo a análise dos espectros de ^{13}C -RMN, os compostos CuTPPzeo1c e CuTMePzeo1b (Figuras 58 e 57), para os quais não foram caracterizadas a presença das cobreporfirinas na cavidade da zeólita, apresentaram os espectros mais diferentes em relação aos compostos para os quais houve evidências da obtenção de metaloporfirinas encapsuladas, principalmente na região de carbonos aromáticos. Estes resultados concordam com a ausência destas metaloporfirinas encapsuladas na zeólita.

Esta técnica de análise, não permite conclusão a respeito da obtenção da ferroporfirina no sólido FeTMePzeo1, mas com relação aos espectros obtidos para os sólidos FeTPPzeo1 e VOTPPzeo1 é possível observar que os picos referentes a carbonos aromáticos não substituídos foram os mais finos e simétricos, sugerindo que as estruturas presentes nestas amostras são bem definidas e simétricas (Figuras 60 e 62), ou seja, as metaloporfirinas estão presentes neste sólido zeolítico.

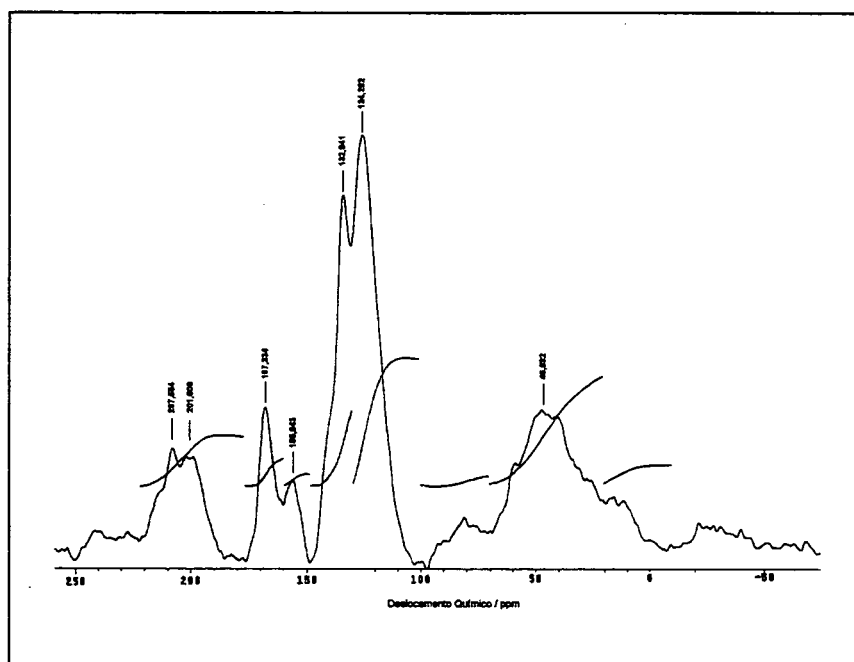


Figura 55: Espectro de ^{13}C -RMN obtido para CuTPPzeo1a.

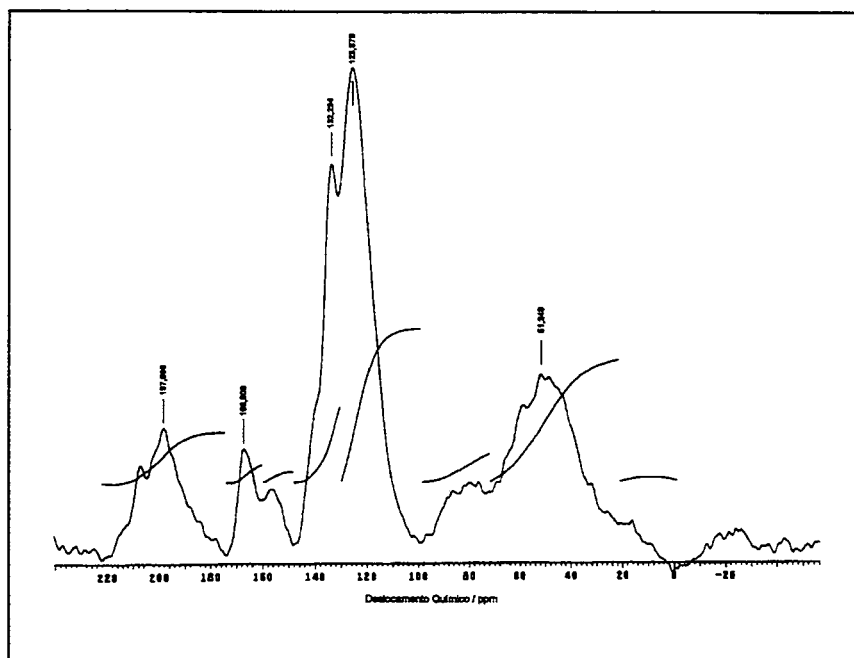


Figura 56: Espectro de ^{13}C -RMN obtido para CuTPPzeo1b.

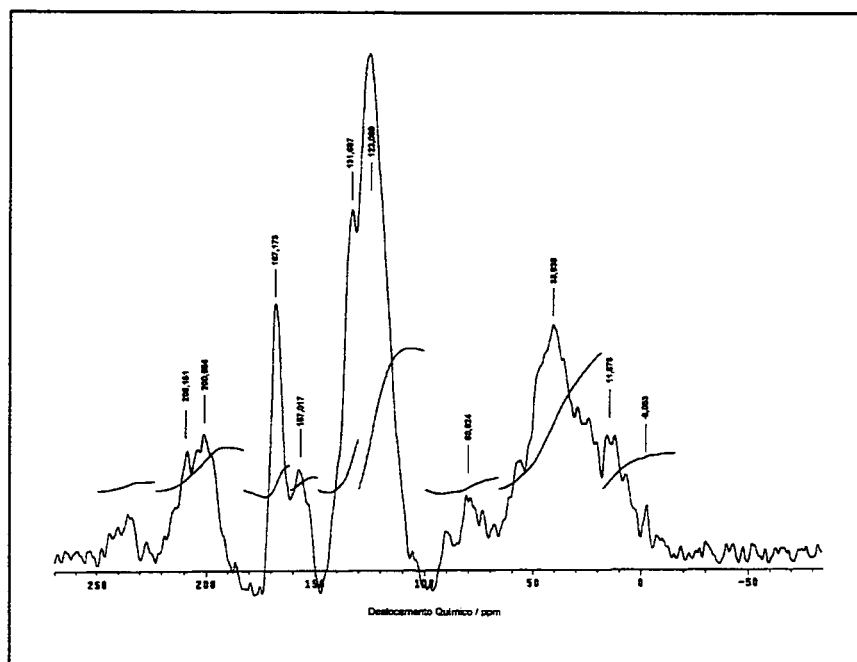


Figura 57: Espectro de ^{13}C -RMN obtido para CuTMePzeo1b.

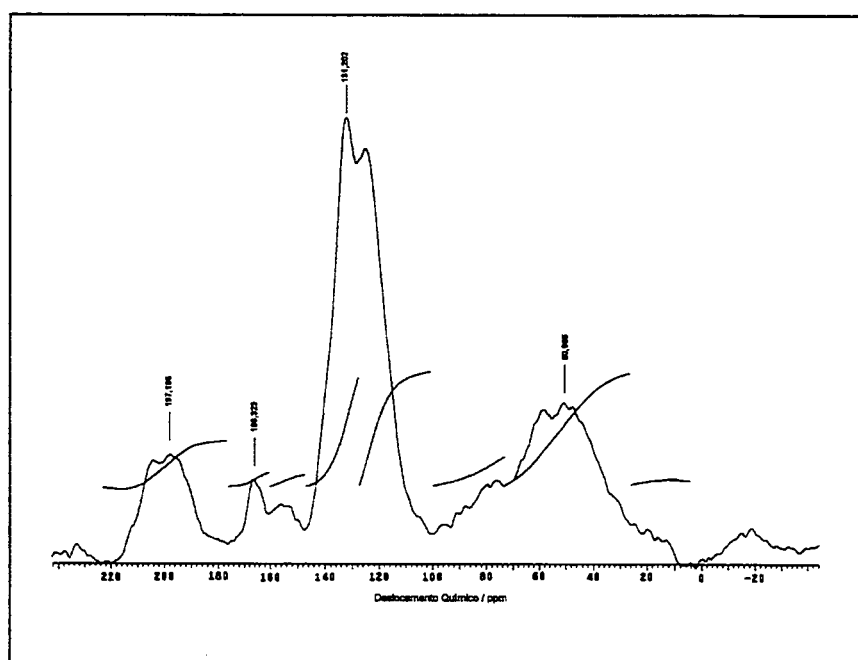


Figura 58: Espectro de ^{13}C -RMN obtido para CuTPPzeo1c.

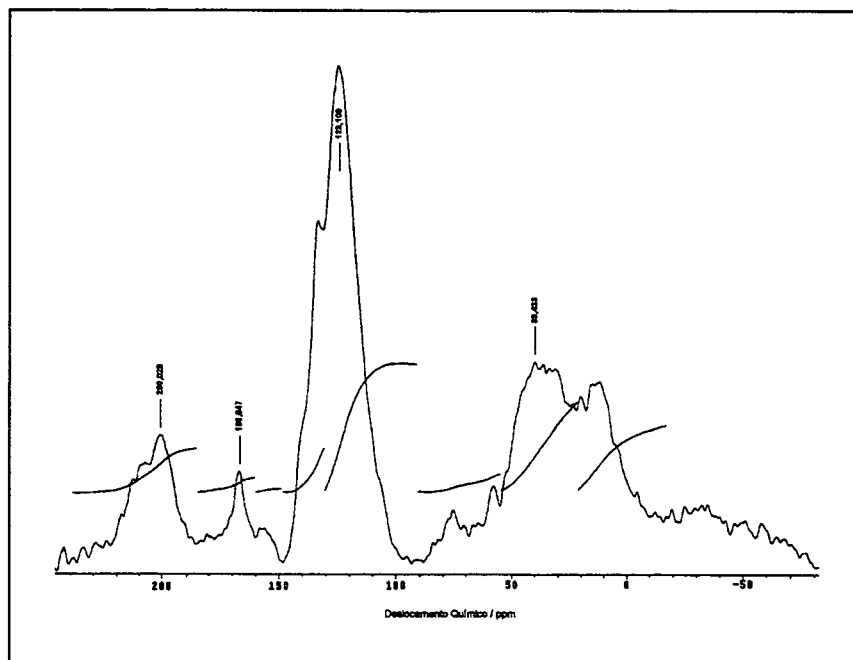


Figura 59: Espectro de ^{13}C -RMN obtido para CuTMePzeo1c.

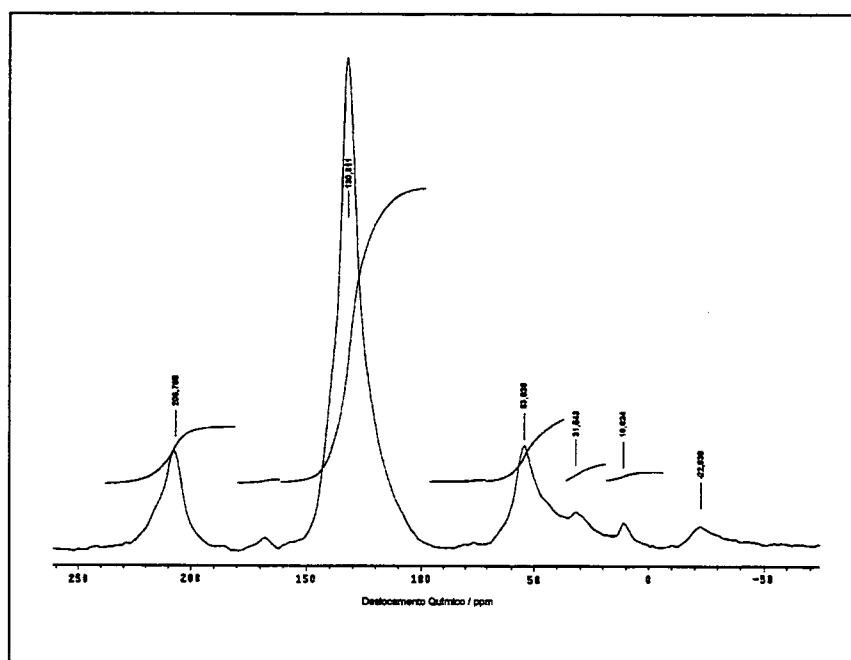


Figura 60: Espectro de ^{13}C -RMN obtido para FeTPPzeo1.

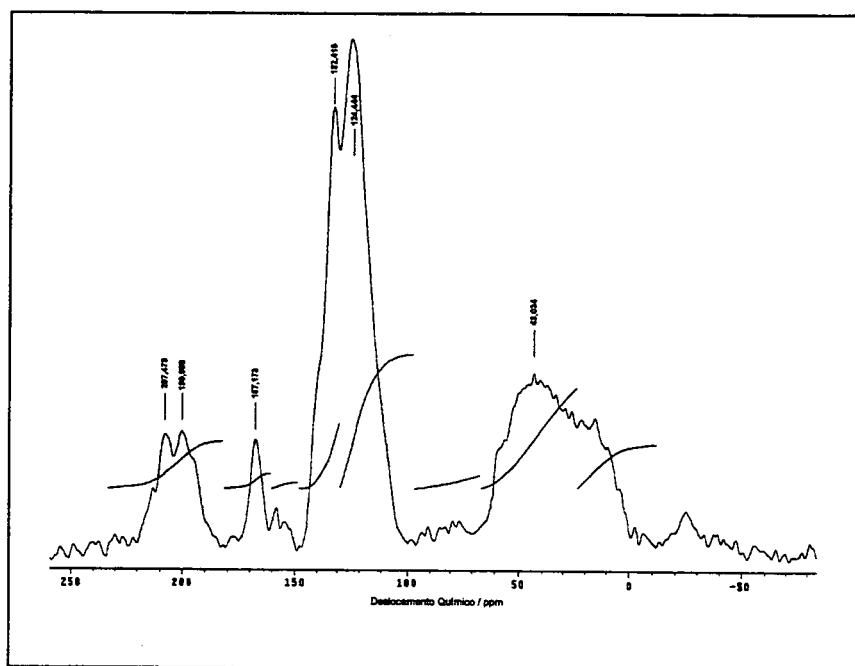


Figura 61: Espectro de ^{13}C -RMN obtido para FeTMePzeo1.

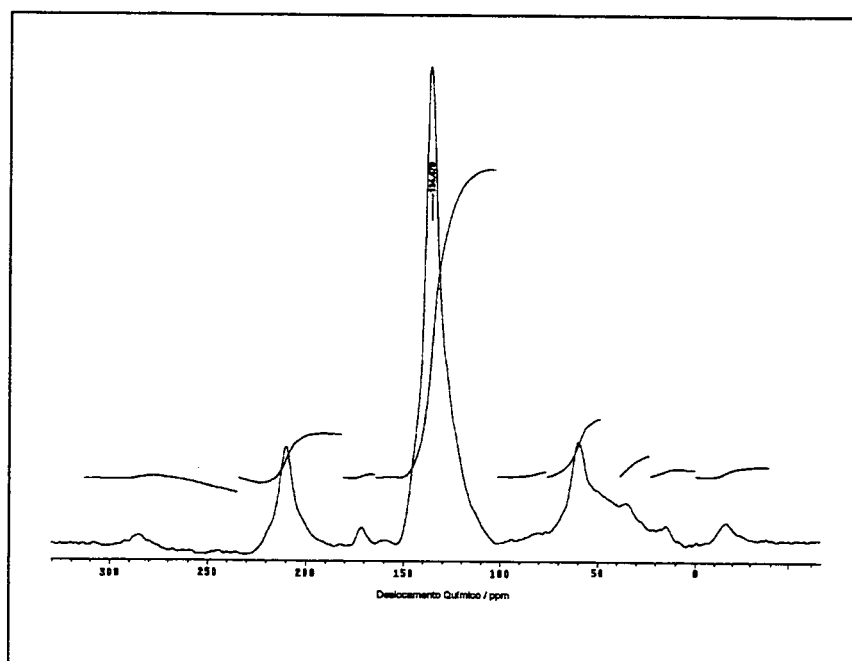


Figura 62: Espectro de ^{13}C -RMN obtido para VOTPPzeo1.

4.5 UTILIZAÇÃO DE METALOPORFIRINAS ENCAPSULADAS EM REAÇÕES DE CATÁLISE

Reações preliminares de oxidação do cicloexano foram realizadas utilizando as metaloporfirinas encapsuladas na zeólita, como catalisador na presença de iodosobenzeno como doador de oxigênio.

Conforme mostrado no item 1.1.2, tem se observado em literatura, que as metaloporfirinas sintéticas livres ou imobilizadas, apresentam atividade catalítica na oxidação do cicloexano. No entanto, os sistemas imobilizados permitem a fácil recuperação do catalisador, e impedem sua desativação pela aproximação dos planos porfirínicos⁵⁷.

Neste trabalho as metaloporfirinas imobilizadas por encapsulamento na zeólita NaY, foram testadas quanto à sua atividade catalítica, em condições de reação preestabelecidas por este grupo de pesquisa (condições preliminares), que podem não representar as melhores condições de reação para o sistema metaloporfirina - zeólita, visto não terem sido otimizadas.

Apesar da não otimização das condições de reação, estas reações preliminares podem fornecer algumas informações sobre a atividade catalítica destes compostos.

Sheldon e colaboradores sugeriram que a zeólita comporta-se como um segundo solvente no meio de reação e que uma competição é estabelecida entre ela e o solvente, pelo substrato e pelos produtos da reação⁵⁸. Desta forma, a utilização de um solvente polar como a acetonitrila,

poderia facilitar a saída dos produtos de oxidação da matriz zeolítica, favorecendo assim o processo de oxidação e a quantificação destes produtos (cicloexanol e cicloexanona que são polares).

A concentração de iodosobenzeno em excesso no meio de reação pode influenciar nos rendimentos das reações, uma vez que pode bloquear alguns dos caminhos difusionais da zeólita ⁶², dificultando o acesso do substrato ao sítio catalítico na supercavidade, bem como, impedir a saída dos produtos a serem quantificados. Por isso, reações foram realizadas em concentrações variadas de iodosobenzeno, para estudar a influência de sua concentração.

As reações foram realizadas em ausência de luz, visando impedir a desativação da espécie cataliticamente ativa metal-oxo $[Fe^V=O]^+$, que pode ser instável frente a radiação eletromagnética. Baixa temperatura foi empregada, para que não houvesse evaporação dos reagentes ou produtos da reação, devido ao aquecimento produzido por agitação magnética.

Na Tabela 19 são apresentados os resultados das reações de oxidação do cicloexano, em termos de relação de quantidade de matéria de PhIO e catalisador, tempo de reação, solventes empregados e rendimento de cicloexanol e cicloexanona.

Foram utilizados os sólidos FeTPPzeo1, CuTPPzeo1a e 1b, Cuzeo-a, Fezeo e NaY. Os rendimentos foram calculados a partir de uma curva de calibração de c-ol e c-ona em cicloexano, com octanol como padrão interno (para maiores detalhes ver apêndice 6).

O interesse na atividade catalítica de metaloporfirinas assim encapsuladas na zeólita é voltado as ferroporfirinas, e não a CuTPP visto serem estes sistemas, reconhecidamente pobres catalisadores neste tipo de reação.

O sólido zeolítico contendo ferro-tetrafenilporfirina apresentou-se recoberto por filme polimérico (item 4.4.7), de difícil remoção. No entanto, rendimentos de c-ol e c-ona foram observados mesmo para baixas concentrações de catalisador, principalmente em meio de diclorometano, seguida de extração com metanol (Tabela 19).

Os compostos de cobre, CuTPPzeo**1a** e **1b**, também foram testados quanto a sua atividade catalítica, mas o rendimento de cicloexanol foi inferior ao observado para o branco (zeólita NaY). Estes resultados mostram que as cobreporfirinas não apresentaram atividade catalítica nestas condições de oxidação do cicloexano.

As metalozeólitas Cuzeo-a e Fezeo foram utilizadas na mesma concentração de íons presentes nas MTPPzeo testadas como sistemas em branco e não apresentaram nenhuma atividade catalítica (Tabela 19), sugerindo que a zeólita NaY perdeu a atividade redox para oxidação do cicloexano após a reação de troca iônica, uma vez que a zeólita NaY apresentou pequena atividade catalítica.

Os resultados obtidos para a ferroporfirina encapsulada na zeólita (FeTPPzeo**1**), dispostos na Tabela 19 permitem as seguintes análises:

- a- pode-se observar que aumentando o tempo de reação de 3 para 6 horas (reações 8 e 10), houve maior produção de cicloexanol, mas a produção de cicloexanona não foi muito diferente.
- b- quando o tempo de reação mudou de 6 para 24 horas (reações 9 e 13), houve significativo aumento nos rendimentos de cicloexanol e cicloexanona.
- c- para o mesmo tempo de reação 6 horas (reações 9, 10 e 11), o aumento na quantidade de iodosobenzeno leva a pequena diminuição no rendimento de cicloexanol, mas os rendimentos obtidos para a cicloexanona não sofrem grande variação (descartando-se a possibilidade de oxidação de c-ol a c-ona).
- d- comparando a reação 12, feita em DCM por 6 horas, seguida por lavagem do sólido com MeOH, com a reação 13, realizada em ACN por 24 horas, observa-se que os melhores rendimentos foram obtidos para o primeiro caso.

A diminuição no rendimento de cicloexanol apresentado no item c, pode estar relacionada com a grande quantidade de iodosobenzeno em solução, que pode estar bloqueando os poros da zeólita, como discutido anteriormente.

Embora o DCM seja um solvente mais apolar que a ACN, que poderia promover menor indução na adsorção do cicloexano pela zeólita, este foi o meio no qual foram obtidos os melhores rendimentos em termos de cicloexanol e cicloexanona. Este aumento no rendimento, pode estar

relacionado com a mudança introduzida quanto à metodologia de lavagem e extração do produto zeolítico após a reação de catálise. Nas reações 1-11 e 13 os sólidos foram lavados com ACN para extração dos produtos, mas o produto da reação 12 foi lavado com MeOH, logo espera-se que sendo este mais polar, foi capaz de extrair melhor os produtos polares (c-ol e c-ona), levando a um aumento no rendimento da reação.

Battioni e colaboradores estudaram o uso de manganês e cobalto-tetrafenilporfirina encapsuladas na zeólita Y como catalisadores na oxidação do cicloexano. Neste trabalho estes autores não observaram atividade catalítica destes compostos frente a esta reação e sugeriram que a falta de atividade poderia estar relacionada com o impedimento estérico criado pelos grupos fenila, que estariam dificultando o acesso do substrato ao centro metálico na zeólita ⁴⁶.

Os resultados obtidos neste trabalho, mostram que a ferro-tetrafenilporfirina encapsulada na zeólita Y exibe atividade catalítica na oxidação do cicloexano e apresenta-se como um promissor sistema para as reações de catálise. A otimização das condições de reação pode conduzir a melhores rendimentos.

Tabela 19: Rendimentos de c-ol e c-ona

Reação	CATALISADOR	PhIO : Catal.	Tempo	Solvente	% c-ol	% c-ona
1	NaY	—	6 h	ACN	0,8	0
2	Cuzeo-a	—	6 h	ACN	0	0
3	Fezeo	—	6 h	ACN	0	0
4	CuTPPzeo1a	0,5 : 1	45 min	ACN	0,5	0
5	CuTPPzeo1b	0,5 : 1	45 min	ACN	0,8	0
6	CuTPPzeo1b	0,5 : 1	6 h	ACN	0,8	0
7	FeTPPzeo1	0,4 : 1	45 min	ACN	1,8	1,6
8	FeTPPzeo1	2,5 : 1	3 h	ACN	5,6	9,3
9	FeTPPzeo1	5,0 : 1	6 h	ACN	6,8	—
10	FeTPPzeo1	2,5 : 1	6 h	ACN	7,6	9,9
11	FeTPPzeo1	2,8 : 1	6 h	ACN	6,9	10,0
12	FeTPPzeo1	5,0 : 1	6 h	DCM/MeOH	13,7	23,5
13	FeTPPzeo1	5,0 : 1	24 h	ACN	11,8	14,5

5 CONCLUSÕES

Segundo as análises por EAA (item 4.1.2), observou-se que a troca iônica na zeólita NaY, ocorre preferencialmente com os íons de Cu^{II} que com íons de Fe^{II} ou VO^{II} . Este fato pode estar relacionado com a retenção da estrutura cristalina da zeólita após a reação de troca iônica com os íons de Cu^{II} , como visto através da DRX (item 4.4.4 – Figura 33B). As reações de troca iônica com íons Fe^{II} e VO^{II} , produziram pequenas alterações nesta estrutura (Figuras: 34B e 35B), que podem ser responsáveis pelo menor teor destes íons nos produtos das reações de troca iônica, mesmo quando as concentrações das soluções utilizadas foram elevadas (item 3.3.2).

As análises dos espectros UV-Vis (em nujol ou em H_2SO_4) dos sólidos zeolíticos obtidos nas reações de encapsulamento das cobreporfirinas, em ácido propiônico (1), diclorometano (2) ou metanol (3), têm mostrado a presença de metaloporfirinas apenas para os produtos das reações de encapsulamento realizadas em ácido propiônico (item 4.4.1.2). Este resultado pode ser explicado se for considerado que: o processo de sínteses de porfirinas realizadas em diclorometano, envolve muitos reagentes^{4,11} e implica na difusão destes em proporção correta, pelo sistema de poros da zeólita, para promover a condensação e a oxidação do anel; em metanol no entanto, a reação de encapsulamento de metaloporfirinas em zeólita foi realizada por Nakamura, Battioni e colaboradores^{46,56} somente quando foram utilizados grande excesso de pirrol e acetaldeído, pois, este tipo de reação é reconhecidamente de baixo rendimento.

A realização destas análises por Espectroscopia Eletrônica UV-Vis (em nujol ou em H_2SO_4) para os compostos obtidos em ácido propiônico: CuTPPzeo1a e 1b, CuTMePzeo1c, FeTPPzeo1 e VOTPPzeo1, além dos compostos imobilizados na zeólita FeTM4PyPzeo, MnTM4PyPzeo e CoTM4PyPzeo, indicou a presença de metaloporfirina nestes sistemas zeolíticos, exceto para os sólidos FeTMePzeo1 e CuTMePzeo1b, para os quais não foram observadas bandas características de metaloporfirinas, tanto em nujol, quanto em H_2SO_4 .

As análises dos espectros FTIR dos sólidos zeolíticos: CuTPPzeo1a, CuTPPzeo1b, CuTMePzeo1c, FeTPPzeo1, FeTMePzeo1 e VOTPPzeo1 quando comparadas àquelas das metaloporfirinas livres, sugerem a presença destas metaloporfirinas nos sistemas zeolíticos analisados.

As análises dos espectros de RPE obtidas para os sólidos zeolíticos: CuTPPzeo1a, CuTPPzeo1b, CuTMePzeo1c, FeTPPzeo1, FeTMePzeo1 e VOTPPzeo1, sugerem a presença de metalocomplexos distorcidos, inseridos na cavidade zeolítica e coordenados por ligante nitrogenado (N_4) (item 4.4.2). Além disso a presença de espécies radicalares nestes sólidos zeolíticos, antes da extração contínua em Soxhlet, sugerem que subprodutos nitrogenados foram obtidos durante a reação de encapsulamento.

Estas espécies radicalares apareceram nos espectros de RPE dos compostos provenientes de reação em sistema diluído de metal (CuTPPzeo1b, CuTMePzeo1c) e nos compostos de Fe^{III} e VO^{II} (FeTPPzeo1, FeTMePzeo1 e VOTPPzeo1), mesmo após 100 horas de extração contínua em Soxhlet; e sua

presença pode ser atribuída à pouca força template do íon de metal de transição trocado na zeólita.

Foi observado que existe a necessidade de íons de metal de transição na zeólita, que sirva como template na síntese do ligante (porfirina) (itens 3.4.1.4 e 4.4.1.2), em concentração suficiente, pois como discutido no item 4.3.5, parte destes íons é lixiviada nas reações de encapsulamento realizadas em ácido propiônico. A concentração de íons nos sistemas Cuzeo-b, Cuzeo-c e VOzeo, parece não ser suficiente para conduzir a reação template na cavidade da zeólita, uma vez que se observa grande quantidade de subprodutos como sugerem as análises de RPE, AQ e AT (itens 4.4.2, 4.4.6 e 4.4.8).

Em sistemas provenientes de alta concentração de íons (FeTPPzeo1, FeTMePzeo1), a presença de espécies radicalares, nos espectros de RPE destes compostos, mesmo após 100 horas de extração contínua em Soxhlet, sugerem que estes íons apresentam baixa força template para a síntese da porfirina, possivelmente por este formar complexos mais estáveis, com ligantes oxigenados (água, hidroxila ou íons óxido da estrutura da zeólita).

A análise dos difratogramas de Raio X (item 4.3.4), mostrou que não ocorre destruição da rede cristalina da zeólita durante as reações de troca iônica ou reações de encapsulamento. Devido à não destruição da rede cristalina, as metaloporfirinas caracterizadas presentes na cavidade, permanecem comprimidas e portanto distorcidas, como foi observado nas análises dos espectros de RPE (item 4.4.2) e UV-Vis obtidos em nujol (item 4.4.1.2).

A imobilização de metaloporfirinas na zeólita NaY (item 3.5.2), sugere que metaloporfirinas neutras (sem cargas periféricas) não são fortemente adsorvidas na zeólita por não apresentarem a possibilidade de interações eletrostáticas. Desta forma, a extração contínua em Soxhlet, até mesmo com auxílio de agitação em ultra-som, seria suficiente para retirar metaloporfirinas como as relatadas nas reações de encapsulamento, sendo um método eficiente para este fim.

O filme polimérico, observado nas micrografias dos compostos FeTPPzeo1, FeTMePzeo1 e VOTPPzeo1 (item 4.4.7), não é proveniente de material porfirínico, mas sim, de subprodutos da reação de encapsulamento, podendo tratar-se provavelmente de polímero de pirrol. Além disso, nas análises de micrografias de metaloporfirinas catiônicas imobilizadas na zeólita (item 4.4.7), não foi observada a presença deste tipo de filme.

O polímero de pirrol (polipirrol), subproduto da reação de síntese, foi caracterizado (por AQ, TG, RPE, MEV e ^{13}C -RMN) como MO nitrogenada, não porfirínica, que foi observado principalmente nas análises dos produtos de encapsulamento provenientes da (Fezeo) ou dos sistemas diluídos de íons metálicos (Cuzeo-1b, Cuzeo-1c e VOzeo). Estes dados permitem a conclusão de que maior quantidade de íons devem estar presentes na cavidade zeolítica para favorecer o encapsulamento de metaloporfirinas.

A assimetria da curva de análise térmica (CDV), observada para as metaloporfirinas encapsuladas e a queima da matéria orgânica que ocorre de maneira geral, em temperaturas superiores às observadas para metaloporfirinas

adsorvidas mecanicamente, sugerem que elas estejam em ambiente interno e diferente daquele dos compostos adsorvidos (superficial).

Adler e colaboradores obtiveram 20 % de rendimento, na reação de síntese de porfirinas em ácido propiônico⁹. Este dado indica que o rendimento máximo obtido para este tipo de reação (em ácido propiônico) não seria superior a 20 %. Não foi possível estabelecer adequadamente o rendimento destas reações, mas uma estimativa da quantidade de metaloporfirinas nos sólidos zeolíticos foi mostrada na Tabela 17.

As reações com equivalência de quantidade de matéria metal:ligante foram, para a maioria dos casos, bem sucedidas quando o solvente da reação de encapsulamento, foi o ácido propiônico.

Utilizando metanol ou diclorometano como solventes nas condições acima (metal:ligante 1:1), não foi caracterizada a presença de metaloporfirina, tanto no sobrenadante da reação de síntese (UV-Vis), quanto nos sólidos zeolíticos obtidos, os quais apresentaram, principalmente para sínteses em diclorometano, alto teor de MO não porfirínica (subprodutos) (RPE e MEV).

Nakamura e Battioni utilizaram grande excesso de pirrol e acetaldeído frente à quantidade de íons metálicos presentes na zeólita, para encapsular a MTMeP na zeólita Y, em meio de metanol. Este procedimento não foi adotado neste trabalho, para tentar desfavorecer a obtenção de subprodutos no meio zeolítico.

Para otimizar o processo de encapsulamento de metaloporfirinas na zeólita, a utilização de grandes quantidades de pirrol e aldeído poderia induzir

sua síntese no sobrenadante, e uma vez que esta é fracamente adsorvida na zeólita, poderia ser facilmente retirada por extração contínua em Soxhlet, requerendo menos tempo para sua purificação. No caso do uso do ácido propiônico como solvente para a reação de encapsulamento, a adição de certa quantidade do sal do íon metálico ao sobrenadante, poderia minimizar a lixiviação dos íons da zeólita, aumentando assim a força template para a formação de metaloporfirinas intracavidade. Estudos neste sentido já foram iniciados por nosso grupo de pesquisa.

Os resultados do conjunto de análises aplicadas aos produtos sólidos das reações de encapsulamento de metaloporfirinas na zeólita NaY, levam a concluir que metaloporfirinas foram caracterizadas nos seguintes compostos: CuTPPzeo1a, CuTPPzeo1b, CuTMePzeo1c, FeTPPzeo1 e VOTPPzeo1.

Com base em todos os resultados obtidos neste trabalho, é possível concluir que metaloporfirinas CuTPP, CuTMeP, FeTPP e VOTPP foram encapsuladas na zeólita NaY, através do processo de síntese “ship-in-a-bottle”, por reação de Mzeo (principalmente com alto teor de íons, ex. Cuzeo-a), pirrol e aldeído em meio de ácido propiônico. A concentração de porfirimina nestes sistemas varia de cerca de 3×10^{-5} mol/g (VOTPPzeo1) a 2×10^{-4} mol/g (CuTPPzeo1a) (item 4.4.8 – Tabela 17).

Mesmo trabalhando com condições de reação de catálise não otimizadas, a FeTPP encapsulada na zeólita NaY obtida (FeTPPzeo1), apresentou significativa atividade catalítica e mostra-se com um sistema promissor, para catalisar a oxidação de hidrocarbonetos.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- GROVES, J. T. e MC MURRY, T. J. em "**Citocrome P-450, Struture, Mechanism and Biochemistry**", Ed. Plenum. Press, (1986).
- 2- MEUNIER, B., **Bull. Soc. Chim. Fr.**, **4**, 578, (1986).
- 3- MANSUY, D., **Pure and Appl. Chem.**, **62**, 741, (1990).
- 4- LINDSEY, J. S., SCHREIMAN, H. C., HSU, H. C., KEARNEY, P. C. e MARGUERETTAZ A. M., **J. Org. Chem.**, **52**, 827, (1987).
- 5- LEMBERG, R. e LEAGGE, J. W. em "**Hematin compounds and bile pigmentes**", Ed. Intercience, (1949).
- 6-KÜSTER, W.e HOPPE-SEYLER'S Z., **Physiolog. Chem.**, **82**, 463 ,(1912).
- 7- FISCHER, H. e ZEILE, K., **Ann. Chem.**, **98**, 468, (1929).
- 8- BADGER, G.M., JONES, R.A. e LASLETT, R.L., **Aus. J.Chem.**, **17**, 1028 (1964).
- 9- ADLER, A. D., LONGO, F. R., FINARELLI, J. D., GOLDMACHER, J., ASSOUR, J. and KORSAKOFF, L., **J. Org. Chem.**, **32**, 476, (1967).
- 10- GONSALVES, A. M. R., VAREJÃO, M. T. B. e PEREIRA, M. M., **J. of Heter. Chem.**, **28**, 635, (1991).
- 11- LINDSEY J. S. e WAGNER, R. W., **J. Org. Chem.**, **54**, 828, (1989).
- 12- NAKAGAKI, S., "**Perclorato de {5,10,15,20- tetrakis (4-metilpiridil) porfirina de Fe^{III}} como composto modelo de citocromo P-450-ferroporfirinas de alta valência**". Dissertação de Mestrado, USP- São Paulo (1988).
- 13- KAIN, W. e SCHWEDERSKI, B., "**Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life**", Ed. Wiley, (1994).
- 14- STONE, A. e FLEISCHER, E., **J. Am. Chem. Soc.**, **11**, 90, (1968).
- 15- CARRADO, K. A., THIYAGARAJAN, P., WINANS, R. E. e BOTTO, R. E., **Inorg. Chem.**, **30**, 794, (1991).
- 16- PAULA, J. C., WALTERS, V. A., JACKSON, B. A. e CARDOZO, K., **J. Phys. Chem.**, **99**, 4373, (1995).

- 17- ADLER, A. D., LONGO, F. R., KAMPAS, F., KIM, J., **J. Inorg. Nucl. Chem.**, **32**, 2443, (1970).
- 18- MERCHÁN, M. ORTÍ, E. e ROOS, B. O., **Chem. Phys. Lett.**, **226**, 27, (1994).
- 19- WALTERS, V. A., PAULA, J. C., JACKSON, B. A., NUTAITIS, C., HALL, K., LIND, J., CARDOZO, K., CHANDRAN, K., RAIBLE, D. e PHILLIPS, C. M., **J. Phys. Chem.**, **99**, 1166, (1995).
- 20- CAEMELBECKE, E. V., KUTNER, W. e KADISHI, K. W., **Inorg. Chem.**, **32**, 438, (1993).
- 21- QUINTANA, C.A., ASSINK, R. A. e SHELNUT, J. A., **Inorg. Chem.**, **28**, 3221, (1989).
- 22- LEE, R. W., NAKAGAKI, P. C. e BRUICE, J. C., **J. Am. Chem.**, **111**, 1368, (1989).
- 23- BOUCHER, L. J., **Coord. Chem. Rev.**, **7**, 289, (1972).
- 24- GENTEMANN, S., MEDFORTH, C. J., FORSYTH, T. P., NURCO, D. J., SMITH, K. M., FAJER, J., e DEWEY, H., **J. Am. Chem. Soc.**, **116**, 7363, (1994).
- 25- RENNER, M. W., BARKIGIA, K. M., ZHANG, Y., MEDFORTH, C. J., SMITH, K. M., FAJER, **J. Am. Chem. Soc.**, **116**, 8582, (1994).
- 26- SHIMOMURA, E. T., PHILLIPPI, M. A. e HAROLD, M. G., **J. Am. Chem. Soc.**, **103**, 6778, (1981).
- 27- KINCAID, J. e NAKAMOTO, K., **J. Inorg. Nucl. Chem.**, **37**, 85, (1975).
- 28- YAN, J. Y., LEI, G.-D., SACHTLER, W. M. H. e KUNG, H. H., **J. of Catal.**, **161**, 43, (1996).
- 29- YOKOI, H., KAWATA, S. e IWAIZUMI, M., **J. Am. Chem. Soc.**, **108**, 3358, (1986).
- 30- RAKOWSKY, M. H., MORE, K. M., KULIKOV, A. V., EATON, G. R. e EATON, S. S., **J. Am. Chem. Soc.**, **117**, 2049, (1995).
- 31- OTSUKA, T. OHYA, T. e SATO, M., **Inorg. Chem.**, **26**, 2191, (1987).
- 32- MAZUNDAR, S., MEDHI, O. K. e MITRA, S., **Inorg. Chem.**, **27**, 2541, (1988).

- 33- SAKAGUCHI, U. e ADDISON, A. W., **J. Chem. Soc. Dalton Trans.**, 600, (1979).
- 34- RAVIKANTH, M., REDDY, D., MISRA, A. e CHANDRASHEKAR, T. K., **J. Chem. Soc. Dalton Trans.**, 1137, (1993).
- 35- NONOMURA, Y., YOSHITAKA, N. e INOUE, H., **Inorg. Chim. Acta**, **224**, 181, (1994).
- 36- MURARASHI, S.-I., NAOTA, T. e KOMIYA, N., **Tetrahedron Lett.**, **36**, 8059, (1995).
- 37- TABUSHI, I., **Coord. Chem. Ver.**, **86**, 1, (1988).
- 38- DAWSON, J. H., **Science**, **240**, 239, (1988).
- 39- MALDOTTI, A., BARTOCCI, C., MOLINARI, A., BATTIONI, P. e MANSUY, D., **Inorg. Chem.**, **35**, 1126, (1996).
- 40- SILOV, A. E., STEINMAN, A. A., **Coord. Chem. Rev.**, **24**, 97, (1977).
- 41- BEDIQUI, F., **Coord. Chem. Rev.**, **144**, 39, (1995).
- 42- GROVES, J. T. e Nemo, T. E., **J. Am. Chem. Soc.**, **105**, 5786, (1983).
- 43- GROVES, J. T. e NEMO, T. E., **J. Am. Chem. Soc.**, **105**, 6243, (1983).
- 44- WEISS, J., WYTKO, J. A. e GRAF, E., **J. Org. Chem.**, **57**, 1015, (1992).
- 45- IAMAMOTO, Y., IDEMORI, Y. M. e NAKAGAKI, S., **J. of Mol. Catal. A: Chem.**, **99**, 187, (1995).
- 46- BATTIONI, P., IWANEJKO, R., MANSUY, D., MLODNICKA, T., POLTOWICZ, J. e SANCHEZ, F., **J. Mol. Catal. A**, **109**, 91, (1996).
- 47- TRAYLOR, T. G. e TSUCHIJA, S., **Inorg. Chem.**, **26**, 1338, (1987).
- 48- TRAYLOR, T. G., HILL, K. W., FANN, W. P., TSUCHIJA, S. e DUNLAP, B. E., **J. Am. Chem. Soc.**, **114**, 1308, (1992).
- 49- BARTOLI, J. F., BRIGAUD, O., BATTIONI, P. e MANSUY, D., **J. Chem. Soc. Chem. Commun.**, 440, (1991).
- 50- TUKUZUMI, S., MOCHIZUMI, S. e TANAKA, T., **Irs. J. Chem.**, 28, (1987).

- 51- BATTIONI, P., LALLIER, J. P., BARLOY, L. e MANSUY D., **J. Chem. Soc. Chem. Commun.**, 1149 (1989).
- 52- KOSUIR, D. R., **Clays Clays Miner.**, **25**, 365, (1977).
- 53- MANSUY, D., BARLOY, L. e BATTIONI, P., **J. Chem. Soc. Chem. Commun.**, 1365 (1990).
- 54- MANSUY, D., CARRADO, K. A. e WINANS, R.E., **Chem. Mater.**, **2**, 328, (1990).
- 55- SAYTO, Y., MIFUME, M. KAUAGUCHI, T., ODO, J., TANAKA, Y., CKIKUMA, M., e TANAKA, H., **Chem. Pharm. Bull.**, **34**, 2885, (1986).
- 56- NAKAMURA, M., TATSUMI, T. e TOMINAGA, H., **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, **63**, 3334, (1990).
- 57- LEANORD, D. R. e LINDSAY-SMITH, J. R., **J.Chem.Soc.Perkin Trans.II**, 25,(1991).
- 58- SHELDON, R. A., ARENDS, I. W. C. E., WALLAU, M. e SCHUCHARDT, U. **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, **36**, 1144, (1997).
- 59- HERRON, N., STUCKY, G. D. e TOLMAN, C. A., **J. Chem. Soc. Chem Commun**, 1521, (1986).
- 60- HERRON, N. e TOLMAN, C. A., **J. Am. Chem. Soc.**,**109**, 2837, (1987).
- 61- HERRON, N., **J. Coord. Chem.**, **25**, 29, (1988).
- 62- TOLMAN, C. A. e HERRON, N., **Catal. Today**, **3**, 235, (1988).
- 63- SCHUCHARDT, U., CARVALHO, W. A., SPINACÉ, E. V., **Acc. and rapid Commun. in Synth. Org. Chem. (SYNLETT)**, nº 10, 713, (1993).
- 64- JUSTO, G. Z., **Química Nova**, **21**, nº 1,86, (1998).
- 65- NAKAGAKI, S., MANGRICH, A. S. e WYPYCH, F., **Inorg. Chim. Acta**, **254**, 213, (1997).
- 66- ROLISON, D. R., **Chem. Rev.** , **90**, 867, (1990).
- 67- SCHWOCHOW, F. e PUPPE, L., **Angew. Chem. Inter. Ed.**, **14**, 620, (1975).

- 68- ERNEST, S., **Angew. Chem. Inter. Ed. Engl.**, **35**, 63, (1996).
- 69- DAVIS, M. E., **Acc. Chem. Res.**, **26**, 111,(1993).
- 70- TATSUMI, T., NAKAMURA, M., NEGISHI, S. e TOMINAGA, H., **J. Chem. Soc. Chem. Commun.**, 476, 1990.
- 71- ESTES, J. H. (to Texaco, Inc.), **U.S.**, **2, 908, 549, Oct, 13**, (1959).
- 72- BARRER, R.M. e MEIER, W.M., **J. Chem. Soc.**, 299 (1958).
- 73- BARRER, R.M. BUETITUD, F.W. e KERR, I.S., **J. Chem. Soc.**, 1521 (1959).
- 74- Klier, K. e RALEK, M., **J. Phys. Chem. Solids**, **29**, 951, (1968).
- 75- WECKHUYSEN, B. M., VERBERCKMOES, A. A., VANNIJVEL, I.P., PELGRIMS, J. A., BUSKENS, P. L., JACOBS, P. A. e SCHOONHEYDT, R. A., **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, **34**, (23/24), 2652, (1995).
- 76- WECKHUYSEN, B. M., VERBERCKMOES, A. A., FU, L. e SCHOONHEYDT, R. A., **J. Phys. Chem.**, **100**, 9456, (1996).
- 77- WILDE, W. de, PEETERS, G. e LUNSFORD, J. H., **J. Phys. Chem.**, **84**, 2306, (1980).
- 78- KIMURA, T., FUKUOKA, A. e ICHIKAWA, M., **Catal. Lett.**, **4**, 279,(1990).
- 79- ROMANOVSKY, B.V. e GABRIELOV, A.G., **J. Mol. Catal.**, **74**, 293 ,(1992).
- 80- BALKUS JR., K. J. e FERRARIS, J. P., **J. Phys. Chem.**, **94**, 8019, (1990).
- 81- BALKUS JR., K. J., GABRIELOV, A. G., BELL, S. L., BEDIQUI, F., ROUÉ, L. e DEVYNCK, **Inorg. Chem.**, **33**, 67, (1994).
- 82- BALKUS JR., K. J., EISSA, M. e LEVADO, R., **J. Am. Chem. Soc.**, **117**, 10753, (1995).
- 83- GABRIELOV, A. G., BALKUS, JR. K. J., BELL, S. L., BEDIQUI, F. e DEVYNCK, J., **Microporous Matter.**, **2**, 119, (1994).
- 84- VOGEL, A., I., **"Análise Orgânica Qualitativa"**, Ed. Ao Livro Tec. ,RJ, (1979).

- 85- PERRIN, D. D. e ARMAREGO, W. L. F., em **"Purification of Laboratory Chemical"**, Ed Pergamon Press, 3ª ed, (1988).
- 86- PEARCE, J. R., MORTIER, W. J. e UYTTERHOEVEN, J. B., **J. Chem. Soc. Faraday Trans. I**, **77**, 937, (1981).
- 87- BASSETT, J., DENNEY, R. C., JEFFERY, G. H., MENDHAM, J., **VOGEL- "Análise Inorgânica Quantitativa"**, 4ª Edição, Guanabara Dois, (1981).
- 88- PÁEZ-MOZO, E., GABRIUNAS, N., LUCACCIONI, F., ACOSTA, D. D., PATRONO, P., GINESTRA, A. L., RUIZ, P. e DELMON, D., **J. Phys. Chem.**, **97**, 12819, (1993).
- 89- NAKAGAKI, S., XAVIER, C. R., MACHADO A. M. e MANGRICH A. S., **J. Inorg. Biochem.**, **59**, 502, (1995).
- 90- LIU, F., CUNNINGHAM, K. L., UPHUES, W., FINK, G. W., SCHMOLT, J. e MCMILLIN, D. R., **Inorg. Chem.**, **34**, 2015, (1995).
- 91- JENTZEN, W., SIMPSON, M. C., HOBBS, J. D., SONG, X., EMA, T., NELSON, N. Y., MEDFORTH, C. J., SMITH, K. M., VEYRAT, M., MAZZANTI, M., RAMASSEUL, R., MARCHON, J. -C., TAKEUCHI, T., GOEDDARD, W. A. e SHELNUTT, J. A., **J. Am. Chem. Soc.**, **117**, 11085, (1995).
- 92- EISNER, U., **J. Chem. Soc.**, 854, (1957).
- 93- BOWERS, C. e DUTTA, P. K., **J. Catal.**, **122**, 271, (1990).
- 94- NAKAGAKI, S., XAVIER, C. R., MANGRICH, A. S. e WOSNIAK, A. J., **J. Inorg. Biochem.**, **67**, (1-4), 98, (1997).
- 95- LARSEN, G., HALLER, G. L. e MARQUEZ, M., **J. Phys. Chem.**, **96**, 4145, (1992).
- 96- OZIN, G. A., KUPERMAN, A. e STEIN, A., **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, **28**, 359, (1989).
- 97- CUNNINGHAM, K. L., MCNETT, K. M., PIERCE, R. A., DAVIS, K. A., HARRIS, H. H., FALCK, D. M. e MCMILLIN, D. L., **Inorg. Chem.**, **36**, 608, (1997).

- 98- EVMIRIDIS, N. P., **Inorg. Chem.**, **25**, 4362, (1986).
- 99- PAGANINI, M. C., DALL'ACQUA, L., GIAMELLO, E., LIETTI, L., FORZATTI, P. e BUSCA, G., **J. Catal.**, **166**, 195, (1997).
- 100- REDDY, K. R., RAMASWAMY, A. V. e RATNASAMY, P., **J. Chem. Soc. Chem. Commun.**, 1613, (1992).
- 101- GOODMAN, B. A. e RAYNOR, J. B., **Advanc. Inorg. Chem. Radiochem.**, **13**, 135, (1970).
- 102- HOCKING, M. B. e PREMOVIC, P. I., **Geochim. Cosmochi. Acta**, **42**, 359, (1978).
- 103- WHITE, L. K. e CHASTEEN, N. D., **J. Phys. Chem.**, **83**, 279, (1979).
- 104- KNOPS-GERRITS, P-P. H. J., SCHRYVER, F. C. D., AUWERAER M., MINGROOT, H. V., LI, X. e JACOBS, P. A., **Chem. Eur. J.**, **2**, 5, 592, (1996).
- 105- KOWALAK, S., WEISS, R. C. e BALKUS JR., K. J., **J. Chem. Soc. Chem. Commun**, 57, (1991).
- 106- THOMAS, D. W. e MARTELL, A. E., **J. Am. Chem. Soc.**, **78**, 1338, (1956).
- 107- NAKAGAKI, S., XAVIER, C. R., WOSNIAK, A. J. e MANGRICH, A. S. e CANTÃO, M. P., **Livro de Resumos da 20ª Reunião da SBQ**, QI 101, (1997).
- 108- MEYER, G., WOHRLE, D., MOLH, M. e SCHULZ- EKLOFF, G., **Zeolites**, **4**, 30, (1984).
- 109- NAKAGAKI, S., XAVIER, C. R., WOSNIAK, A. J. e CANTÃO, M. P., **Acta Microscopia**, **6**, Supl. A, 130, (1997).
- 110- SANDERS, J. M. K., CONSTABLE, E. C., HUNTER, B. K. e PEARCE, C. M., **"Modern NMR Spectroscopy"**, 2nd Edition, New York Press, (1995).

APÊNDICE

1 TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS

Existem nomenclaturas tradicionais associadas com as várias regiões do espectro eletromagnético.

A região de radio-frequência (3 MHz - 3 GHz) possui fótons com energia suficiente para inverter o spin nuclear (RMN) em campo magnético de poucos teslas ($1 \text{ T} = 10^4 \text{ gauss}$)¹.

A região das microondas (3 GHz- 3000 GHz) corresponde a energia para transições de rotação em moléculas e para inversão do spin do elétron (RPE). Portanto os principais espectros de RMN e RPE são induzidos por oscilação de campo magnético e radiação eletromagnética¹.

A radiação na região do infravermelho ($100 \text{ cm}^{-1} - 13000 \text{ cm}^{-1}$) excita movimentos vibracionais na matéria. Transições na região visível e ultravioleta do espectro eletromagnético ($10000 \text{ Å} - 100 \text{ Å}$) envolvem rearranjos dos elétrons de valência nas moléculas ($1 \text{ nm} = 10 \text{ Å}$)¹.

Transições de elétrons internos são promovidas por comprimentos de onda do Raio X ($100 \text{ Å} - 0,1 \text{ Å}$). Finalmente abaixo do comprimento de onda de $0,1 \text{ Å}$, os raios γ são associados com processos nucleares¹.

Os químicos comumente usam as unidades de MHz e GHz para a radiação de microondas, cm^{-1} para a radiação infravermelha, Å ou nm para a radiação ultra violeta, visível e Raio X. Estas unidades habituais são de

¹ BERNATH, P. F., "Spectra of Atoms and Molecules", Ed. Oxford University Press, (1995).

frequência (MHz), inverso do comprimento de onda (cm^{-1}), e comprimento de onda (\AA ou nm)¹.

É possível notar que as diferentes regiões do espectro eletromagnético ocupam faixas bastante amplas e que o tipo de movimento molecular associado à espectroscopia em cada região é apenas aproximado. Por exemplo, frequências harmônicas (overtone) do espectro vibracional podem ser observados em regiões do espectro visível (causando a cor azul dos oceanos). Transições eletrônicas no infravermelho também não são raras, por exemplo, as transições eletrônicas de CN e C₂¹.

A subdivisão das regiões do espectro no infravermelho, visível e ultra violeta é comumente utilizada. A região do infravermelho é dividida em: infravermelho distante (33- 333 cm^{-1}), infravermelho médio (333- 3333 cm^{-1}), e infravermelho próximo (3333- 13000 cm^{-1}). Na região do infravermelho distante são observadas transições rotacionais de moléculas leves e vibrações metal – ligante, bem como movimentos de torção e dobra de anel de muitas moléculas orgânicas. O infravermelho médio é a tradicional região onde ocorrem as vibrações fundamentais da maioria das moléculas. A região de infravermelho próximo está associada com frequências harmônicas (overtone) e algumas transições eletrônicas¹.

A região do visível está dividida nas cores do arco íris do vermelho em cerca de 780 nm ao violeta em 400 nm. A região do ultravioleta próximo entre 4000 \AA – 2000 \AA , enquanto a região do ultravioleta no vácuo é 200 nm – 10 nm. Esta última região é assim chamada porque o ar fica opaco abaixo de 200 nm,

de modo que somente instrumentos evacuados podem ser usados quando os espectros são registrados nesta região¹.

1.1 Espectroscopia Eletrônica UV-Vis

A absorção molecular na região ultravioleta-visível do espectro depende da estrutura eletrônica da molécula. A absorção da energia é quantizada e resulta da promoção de elétrons de orbitais de energia relativamente baixa, para orbitais de alta energia, em um estado excitado².

A energia total de uma molécula é a soma de sua energia de ligação ou eletrônica, energia vibracional e energia rotacional. A magnitude destas energias decresce na seguinte ordem: E_{elet} , E_{vib} , E_{rot} . A energia produzida na região do ultravioleta causa mudanças na energia eletrônica das moléculas através de transições de seus elétrons de valência. Estas transições consistem da excitação de um elétron de um orbital molecular preenchido (geralmente um orbital p não ligante ou π ligante) para o próximo orbital de maior energia (um orbital σ ou π antiligante). O orbital antiligante é designado por um asterisco, deste modo a transição de um elétron de um orbital π ligante para um orbital π antiligante é indicada por: $\pi \rightarrow \pi^*$ ².

² SILVESTEIN, R. M., BASSLER, G. C., "Spectrometric Identification of Organic Compounds", 2nd edition, Ed. Wiley International Edition, (1967).

A energia absorvida na transição depende da diferença de energia entre o estado fundamental e o estado excitado, a diminuição da diferença de energia implica em aumento do comprimento de onda de absorção².

As principais características de uma banda de absorção são a posição e a intensidade. A posição da absorção corresponde ao comprimento da radiação na qual a energia é igual à requerida para a transição eletrônica. A intensidade da absorção depende principalmente de dois fatores: a probabilidade de interação entre a energia da radiação e o sistema eletrônico para passar do nível fundamental para um estado excitado, e a polaridade do estado excitado. A probabilidade da transição é proporcional ao quadrado do momento de transição. O momento de transição é proporcional à mudança na distribuição de carga eletrônica que ocorre durante a excitação. Intensas absorções ocorrem quando a transição é acompanhada por uma grande mudança no momento de transição².

Absorções com $\epsilon > 10^4$ são de alta intensidade de absorção, e baixa intensidade de absorção correspondem a valores de $\epsilon < 10^3$. Transições de baixa probabilidade são transições proibidas².

Alguns fenômenos que podem ocorrer nos processos de absorção recebem nomes específicos²:

- a- O deslocamento batocrômico é um deslocamento da absorção para maiores comprimentos de onda devido a substituições ou ao efeito do solvente (deslocamento para o vermelho).
- b- O deslocamento hipsocrômico é um deslocamento da absorção para menores comprimentos de onda devido a substituições ou ao efeito do solvente (deslocamento para o azul).
- c- Efeito hiperacrômico é relativo a um aumento na intensidade da absorção.
- d- Efeito hipocrômico é relativo a uma diminuição na intensidade da absorção.

A absorbância de uma solução é definida como:

$$A = -\log_{10} T = \log P_0/P$$

onde T é a transmitância, P_0 é a intensidade da radiação incidente na amostra e P é a intensidade da radiação transmitida pela amostra ³.

A absorbância é diretamente proporcional ao caminho óptico b através da solução e a concentração c das espécies absorventes. Estas relações são dadas por ³:

$$A = abc$$

onde a é a constante de proporcionalidade chamada de absortividade ³.

³ SKOOG, D. A. e LEARY, J. J., "Principles of Instrumental Analysis", 4th edition, Ed. Saunders College Publishing, (1992).

Frequentemente b é dado em cm e c em gramas por litros, então as unidades da absorvidade são $L \cdot g^{-1} \cdot cm^{-1}$. No entanto, quando a concentração c é expresso em mol por litro, a absorvidade é chamada de absorvidade molar e é simbolizada por ϵ , sendo as novas unidades $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ³.

1.2 Ressonância Paramagnética Eletrônica

A RPE é um ramo da espectroscopia na qual a radiação, na frequência de microondas, é absorvida por moléculas, íons ou átomos que tenham elétrons com spins desemparelhados, ou seja, centros paramagnéticos. Esta técnica é baseada na detecção de elétrons desemparelhados e caracterização de seu ambiente químico. Substâncias diamagnéticas (que possuem elétrons emparelhados), não podem ser detectadas por RPE, e não interferem nos experimentos envolvendo substâncias paramagnéticas ⁴.

A RPE é uma técnica não destrutiva, bastante sensível (limite de detecção para centros magnéticos 10^{11} - 10^{12} spins g^{-1}), que pode ser utilizada em amostras sólidas, líquidas ou em solução, sendo necessária somente pequena quantidade de amostra⁴.

Como a resolução é perdida quando os centros magnéticos encontram-se muito próximos apresentando significativa interação dipolar, muitas vezes é

⁴ NOVOTNY, E. H., "Extração, Fracionamento e Caracterização da Matéria Orgânica do Solo", Dissertação de Mestrado, UFPR-Curitiba, (1997).

necessário diluir a amostra. Para amostras sólidas há necessidade de diluição dos centros magnéticos a nível molecular e no caso de soluções, são utilizados solventes de baixa constante dielétrica, não provocando perda da potência de microonda aplicada pela interação do solvente com a componente elétrica desta, nem tão pouco aquecimento ⁴.

As medidas são feitas principalmente em frequência de aproximadamente 9 GHz (banda-X) e 35 GHz (banda-Q). Entretanto algumas medidas podem ser feitas em outras frequências de microondas, como: 1-2 GHz (banda-L), 3-4 GHz (banda-S), 24 GHz (banda-K), 50 GHz (banda-V) e 95 GHz (banda-W) ⁴.

As principais espécies paramagnéticas observadas são: radicais livres orgânicos, complexos metálicos paramagnéticos, e estados tripleto excitados de moléculas diamagnéticas ⁴.

Tanto prótons como nêutrons possuem número quântico de spin ($S=\pm 1/2$) e, dependendo de como estas partículas encontram-se no núcleo, pode ou não existir um número quântico nuclear (I) diferente de zero. Átomos com o números pares de prótons (Z) e de massa (A) pares têm $I=0$ ($^{12}_6\text{C}$ e $^{16}_8\text{O}$). No entanto, para casos de Z ímpar e A par, I será um número inteiro ($^{14}_7\text{N}$ e $^{10}_5\text{B}$ com valores de $I=1$ e $I=3$ respectivamente), e para casos em que A é ímpar, o número quântico I será um número fracionário ($^{27}_{13}\text{Al}$ e ^1_1H com valores de $I=5/2$ e $I=1/2$ respectivamente) ⁴.

Spins nucleares desemparelhados produzem um momento magnético nuclear e as diferentes orientações deste, quando submetido a um campo magnético externo, são indicados pelo número quântico de momento de spin

nuclear (m_I), o qual é dado pelos seguintes valores: $I, I-1, \dots, (-I+1), -I$. Quando $I=1/2$, $M_I=\pm 1/2$ correspondentes ao alinhamento do momento magnético paralelo e antiparalelo ao campo magnético externo ⁴.

Quando $I=1$, os valores de m_I serão $1, 0$ e -1 , correspondentes respectivamente ao alinhamento paralelo, perpendicular e antiparalelo ao campo, ou seja, o valor positivo para o caso do spin nuclear é o de menor energia ⁴.

Se o elétron desemparelhado pertence a um átomo com spin nuclear líquido diferente de zero, por exemplo $I=1/2$, e esta amostra é submetida a um campo magnético externo, este elétron estará submetido também a um campo magnético inerente do átomo que pode ser somado (m_I positivo) ou subtraído (m_I negativo) ao campo externo, ou seja, o campo magnético efetivo experimentado pelo elétron desemparelhado será a soma do campo magnético aplicado e o campo magnético local gerado pelo spin nuclear. Neste caso a linha de RPE será dividida em duas linhas, e a separação destas linhas corresponde ao valor da constante de interação hiperfina (A). O número de linhas da interação hiperfina é dado pela multiplicidade dos estados de spin nuclear $(2nI+1)$ ⁴.

As condições para que a matéria absorva radiação eletromagnética são sumarizadas nas regras de seleção. As transições que são possíveis, de acordo com estas regras, são chamadas de permitidas, enquanto as transições que não as obedecem são chamadas de proibidas. O termo proibido refere-se a regras

estabelecidas para um modelo simples, de modo que transições proibidas podem ocorrer por mecanismos não incluídos neste modelo simples ⁵.

Entretanto, a intensidade de absorção ou emissão que ocorre com uma transição está relacionada à probabilidade deste evento ocorrer. Quanto mais provável for o evento mais intensa será a absorção, assim, transições proibidas são de baixa probabilidade e dão absorções de muito baixa intensidade ⁵.

As regras de seleção para RPE são: $\Delta m_l = 0$ e $\Delta m_s = \pm 1$. Ou seja, as transições nucleares e de mais de um spin eletrônico são pouco prováveis ⁵.

No caso em que íons ou moléculas apresentam mais de um elétron desemparelhado próximos ($S > 1/2$) haverá uma interação entre os momentos magnéticos destes elétrons (interação dipolo-dipolo). O campo magnético experimentado pelos elétrons desemparelhados será a soma do campo magnético aplicado e o campo magnético local gerado pelo(s) spin(s) eletrônico(s) do(s) outro(s) elétron(s) desemparelhado(s). Esta interação magnética dipolo-dipolo remove a degenerescência que provoca separação de energia entre os estados de spin, mesmo na ausência de campo magnético externo ⁵.

A quebra de degenerescência é chamada de separação de campo zero. Neste caso os parâmetros do Hamiltoniano de spin no campo zero podem ser representados por duas constantes independentes: parâmetros de campo cristalino E (distorção rômica) e D (distorção axial). Assim, no caso de simetria

⁵ DRAGO, R. S., "Physical Methods for Chemistry", 2nd edition, Ed. Saunders College, (1992).

axial o parâmetro $E=0$, e para simetria cúbica não se observa a separação de campo zero, ou seja, $D = E = 0$ ⁵.

O fator g é uma constante adimensional, igual a 2,0002319 para o elétron livre. O valor exato do fator g reflete a vizinhança química, em particular quando intervêm heteroátomos, porque o momento angular orbital do elétron (movimento do orbital em torno de um núcleo) pode ter efeito sobre o valor da transição $\Delta M_s = \pm 1$ ⁶.

Em muitos radicais livres orgânicos, o valor g do elétron desemparelhado é próximo ao do elétron livre, porque o elétron disponível para a ressonância de spin comumente está próximo ou na periferia da espécie a que está associado. Porém em íons metálicos, os valores de g são, muitas vezes, grandemente diferentes do valor do elétron livre ⁶.

Há uma ligeira tendência, entre os radicais orgânicos, para valores de g mais elevados, no caso de radicais livres que contenham oxigênio ou nitrogênio, e valores de g mais baixos nos radicais com halogênios ou grupo peróxi ⁶.

O espectro de RPE representa um aspecto cronológico médio de uma espécie paramagnética. Devido à velocidade de precessão (em torno de um campo magnético) do momento magnético unido ao spin do elétron desemparelhado, os espectros de RPE refletem um período médio de cerca de mil vezes menor do que na ressonância magnética protônica ⁶.

⁶ WILLARD, H., MERRITT, L. e DEAN, J., "Análise Instrumental", 2ª edição, Ed. Fund. Calouste Gulbenkian, (1974).

A medida que a temperatura é abaixada, diminui a velocidade de interconversão conformacional, e estas linhas do espectro tornam-se mais largas. As linhas que se alargam correspondem a transições para as quais a interconversão conformacional resulta numa alteração no estado de spin. Novo abaixamento na temperatura provoca um aumento na percentagem do tempo durante o qual cada molécula ocupa uma conformação específica. Eventualmente o espectro aproxima-se do de uma conformação bloqueada ou congelada (quando a duração da conformação é superior a 10^{-6} s) ⁶.

Para que sejam obtidas linhas estreitas a distância de pico a pico no espectro da primeira derivada deverá ser de aproximadamente 0,1 gauss ⁶.

O tratamento teórico dos espectros de RPE envolvem diversos parâmetros: o fator g, as distâncias das linhas hiperfinas (A) e suas respectivas intensidades, concentração da amostra, tempo de relaxação e largura das linhas⁶.

Se as linhas de absorção são estreitas e o espectro é completamente resolvido, pode-se efetuar diretamente as medidas reais, desde que se conheça a velocidade de varredura do campo. A interpretação do espectro de RPE faz-se observando os valores das constantes de acoplamento e enumerando corretamente as linhas ⁶. Frequentemente, o espectro observado não contém todas as linhas previstas, porque os valores de g e A são tais que as duas linhas ficam muito próximas e não são resolvidas ⁶.

Quando muitos núcleos equivalentes interagem, as alturas relativas dos picos tornam-se muito grandes, e é difícil observar os picos menores. Estes picos são, no entanto, importantes, porque as porções exteriores de um espectro são, invariavelmente, as mais simples, e a correta interpretação destas linhas exteriores fornece, muitas vezes a chave para o esclarecimento da parte central, mais complexa ⁶.

O melhor método na análise de espectros extremamente complexos consiste em introduzir constantes de acoplamento (A), aproximadas num programa de computador e comparar os espectros obtidos com os experimentais ⁶.

1.3 Espectroscopia Vibracional FTIR

O espectro vibracional é medido basicamente por duas técnicas diferentes: A espectroscopia infravermelho e a espectroscopia Raman. Na espectroscopia no infravermelho, radiação eletromagnética de diferentes frequências passa através de uma amostra e a intensidade da radiação eletromagnética transmitida é medida em cada frequência ⁷.

Tipicamente as amostras estão em solução em uma cela transparente à radiação infravermelha. Janelas de NaCl ou KBr são as mais utilizadas para este propósito, quando o solvente não é aquoso. Na região do infravermelho

distante, entretanto, estes sais tornam-se opacos mas o polietileno torna-se transparente. Alternativamente, uma amostra sólida pode ser misturada com KBr ou algum agente empastilhador, formando um fino pó que sob alta pressão produz um disco transparente ⁷.

Nas frequências correspondentes às energias vibracionais da amostra, alguma radiação é absorvida e pequena parte da radiação incidente é transmitida em frequências que não correspondem às energias vibracionais da molécula. Para compensar a absorção e o espalhamento da radiação pelo solvente e pela cela da amostra, a radiação eletromagnética incidente é separada em dois feixes, onde um passa através da amostra e o outro através de uma referência usualmente o solvente puro em uma cela idêntica a da amostra ⁷. A transmitância é então definida como I_a/I_r , onde I_a é a intensidade da radiação que passa pela cela amostra (isto é, que emerge dela), e I_r a que passa pela referência ⁷.

Para que haja absorção da radiação infravermelha, uma molécula deve passar por uma mudança no conjunto do momento de dipolo, como consequência de movimento vibracional ou rotacional. Apenas sobre estas circunstâncias, poderá ocorrer interação entre o campo elétrico da radiação e a molécula, e causar mudança na amplitude de um destes movimentos ³.

⁷ HARRIS, D. C. e BERTOLUCI, M. D., "Symmetry and Spectroscopy, An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy", Ed. Dover Publications, Inc., (1989).

Por exemplo a distribuição de carga em torno da molécula de HCl não é simétrica porque o cloro tem maior densidade de elétrons que o hidrogênio. Desta forma, o HCl tem um significativo momento de dipolo e é considerada polar. O momento de dipolo é determinado pela magnitude das diferenças de carga e a distância entre os dois centros de carga. Quando uma molécula de HCl vibra, ocorre uma variação regular no sistema de dipolo e um campo é estabelecido; este campo pode interagir com o campo elétrico associado com a radiação ³.

Se esta energia é exatamente igual a de uma frequência vibracional natural da molécula, ocorre um conjunto de transferências de energia, que resulta em mudanças na amplitude da vibração molecular. Similarmente, a rotação de moléculas assimétricas em torno de seus centros de massa em uma variação de dipolo periódica, que pode interagir com a radiação ³.

Nenhum conjunto de mudanças no momento de dipolo ocorre durante vibrações ou rotações de espécies homonucleares tais como: O₂, N₂ ou Cl₂; consequentemente estes compostos não absorvem no infravermelho. Com a exceção de poucos compostos deste tipo, todas as outras espécies moleculares absorvem radiação infravermelha ³.

As posições relativas dos átomos nas moléculas não são exatamente fixadas, mas ao invés disso, variam continuamente como consequência de uma vasta quantidade de diferentes tipos de vibrações. Para uma simples molécula diatômica ou triatômica, é fácil definir o número e a natureza destas vibrações e relacioná-las com as energias de absorção. Uma análise deste tipo torna-se

difícil ou até mesmo impossível para moléculas compostas por vários átomos. Estas moléculas maiores apresentam, grande número de centros vibrando e também interações entre os vários centros que devem ser levados em consideração ³.

Os tipos de vibrações estão divididos basicamente entre as categorias: estiramento e torção. Um estiramento vibracional envolve contínuas mudanças nas distâncias interatômicas ao longo do eixo de ligação entre os dois átomos. Torções vibracionais são caracterizadas, por mudança no ângulo entre duas ligações e podem ocorrer no plano destas ligações ou fora deles ³.

1.4 Difração de Raio X de pó

A espectroscopia de raio X, como espectroscopia óptica, é baseada em medidas de absorção, emissão, espalhamento, fluorescência e difração de radiação eletromagnética. Tais medidas promovem informações bastante úteis sobre a composição e a estrutura da matéria ³.

Os raios X são definidos como radiações eletromagnéticas de curto comprimento de onda produzida pela aceleração de elétrons de alta energia ou por transições eletrônicas envolvendo elétrons de orbitais internos dos átomos. A faixa de comprimento de onda de raios X é de 10^{-6} nm a cerca de 10 nm ; a espectroscopia convencional de raio X, entretanto, é principalmente restrita na região de cerca de 0,01 nm a 2,5 nm ³.

Assim como em outros tipos de radiação eletromagnética, a interação entre o vetor elétrico da radiação X e os elétrons da matéria através da qual esta passa, resulta em espalhamento. Quando os raios X são espalhados por um meio ordenado em um cristal, interferências (construtivas e destrutivas) ocorrem entre os raios espalhados, devido às distâncias entre os centros de espalhamento serem de mesma ordem de magnitude que o comprimento de onda da radiação, resultando na difração ³.

Quando um feixe de raio X colide com a superfície de um cristal com algum ângulo θ , uma parte é espalhada pela camada de átomos da superfície. A outra parte não espalhada do feixe penetra numa segunda camada de átomos onde nova fração é espalhada, e o que permanece passa para uma terceira camada (Figura 1). O efeito acumulativo deste espalhamento para centros do cristal regularmente espaçados é a difração do feixe. Para a difração de raio X são requeridos que o espaço entre as camadas de átomos seja próximo do comprimento de onda da radiação, e que os centros de espalhamento sejam distribuídos espacialmente de forma altamente regular ³.

Em 1912, W.L. Bragg estudou a difração de raio X de cristais (Figura 1). Um estreito feixe de radiação colide com a superfície do cristal em um ângulo incidente θ ; o espalhamento ocorre como uma consequência da interação da radiação com átomos localizados em O, P, R. Se a distância $AP+PC = n\lambda$, onde n é uma integral; o espalhamento da radiação estará em fase em OCD, e o cristal refletirá a radiação de raio X. Porém isto é imediatamente observado como $AP=PC = d \sin \theta$, onde d é a distância interplanar do cristal. Logo, poderia

ser escrito que a condição para interferência construtiva do feixe no ângulo θ é: $n\lambda = 2d \sin \theta$, sendo esta a equação de Bragg de fundamental importância. O raio X será refletido pelo cristal somente se o ângulo de incidência satisfizer a condição: $\sin \theta = n\lambda/2d$. Em outros ângulos, ocorrerão interferências destrutivas

3

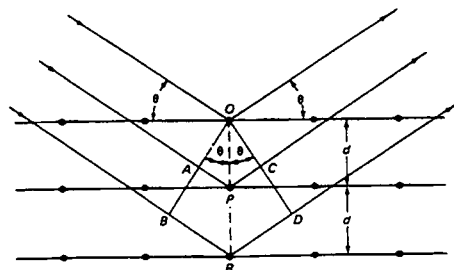


Figura 1: Difração de Raio X por um cristal ³

A difração de raio X representa um meio conveniente e prático para identificação qualitativa de compostos cristalinos. No entanto, o método de difração de raio X de pó é o único método analítico capaz de fornecer informação qualitativa e quantitativa sobre os compostos presentes nas amostras sólidas. Por exemplo o método de análise de pó pode determinar de maneira direta a percentagem de KBr e NaCl em uma mistura sólida destes compostos. Outros métodos analíticos fornecem apenas as percentagens de K^+ , Na^+ , Br^- e Cl^- na amostra ³.

O método de difração de raio X de pó é baseado no fato de que a forma da difração de raio X (difratograma) é única para cada substância cristalina. Assim, se uma exata comparação for obtida entre o difratograma de uma amostra padrão (autêntica) e uma amostra desconhecida, a identidade química pode ser assumida ³.

1. 5 Espectrofotometria de Absorção Atômica

A EAA é uma das técnicas de análise de FOTOMETRIA DE CHAMA, e está baseada no fato de que quando uma solução que contém íons de metal é aspergida em uma chama (ex: acetileno queimando ao ar), pode-se formar um vapor que contém os átomos do metal. Alguns destes átomos gasosos podem ser promovidos a um nível energético que seja suficientemente elevado para permitir a emissão da radiação característica do metal em questão (ex: sódio, torna a chama amarela) ⁸.

Contudo, um número muito maior de átomos permanecerá no estado não-excitado, ou seja, no estado fundamental e estes átomos no estado fundamental são capazes de absorver energia radiante dos seus comprimentos de onda de ressonâncias específicas, que é em geral, o comprimento de onda da radiação que os átomos emitiriam se fossem excitados do estado fundamental a um estado excitado. Assim, se a luz de comprimento de onda de ressonância passar através de uma chama que contém os átomos em questão, uma parte da luz será absorvida e a extensão da absorção será proporcional ao número de átomos no estado fundamental presentes na chama ⁸. Deste modo, a extensão da absorção fornece o teor de íons presentes numa solução.

⁸ BASSETT, J., DENNEY, R. C., JEFFERY, G. H. e MENDHAN, J., "VOGEL- Análise Inorgânica Quantitativa, 4ª edição, Ed. Guanabara Dois, (1981).

O processo pelo qual átomos gasosos dos metais são produzidos na chama pode ser resumido do seguinte modo: Quando uma solução contendo um composto adequado do metal a ser investigado é aspergida em uma chama, ocorre primeiramente evaporação do solvente, deixando um resíduo sólido; em seguida o sólido é vaporizado, com dissociação de seus átomos componentes, que inicialmente estarão no estado fundamental ⁸.

1.6 Ressonância Magnética Nuclear

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear é baseada na medida de absorção de radiação eletromagnética na região de radio frequência de aproximadamente 4 a 600 MHz. Em contraste com as absorções no infravermelho, ultravioleta e visível, são os núcleos dos átomos que estão envolvidos neste processo de absorção. Além disso é necessário obter desdobramento dos estados de energia do núcleo para que a absorção ocorra, e para isto o composto analisado é submetido a um intenso campo magnético ³.

A base teórica para a espectroscopia de RMN foi proposta em 1924 por W. Pauli, que sugeriu que alguns núcleos atômicos deveriam ter propriedades de spin e momento magnético e que, como consequência, a exposição destas em campo magnético levaria a desdobramento de seus níveis de energia. Durante as décadas seguintes foram feitas verificações experimentais deste postulado. Isto ocorreu até 1946, quando Block em Standford e Purcell em

Harvard, trabalhando independentemente, demonstraram que o núcleo absorvia radiação eletromagnética na presença de forte campo magnético como consequência do desdobramento dos níveis de energia induzidos pelo campo. Estes dois físicos dividiram o Prêmio Nobel em 1952³.

Nos cinco anos seguintes da descoberta da RMN, os químicos observaram que o meio molecular influenciava a absorção da radiação de radio-frequência pelo núcleos em um campo magnético e que este efeito poderia ser relacionado com a estrutura molecular³.

Para descrever as propriedades de certos núcleos, uma analogia clássica para permitir uma melhor interpretação, ou melhor compreensão intuitiva do fenômeno físico é feita assumindo que eles giram em um eixo, e que possuem propriedades de spin. O núcleo com spin têm momento angular p . Além disso o componente máximo deste momento angular é quantizado e deve ser uma integral ou semi integral múltipla de $h/2\pi$, onde h é a constante de Planck. O número máximo do componente de spin, ou os valores de p para um núcleo particular, é dependente do número quântico de spin I , que é observado em núcleos que têm estados discretos $(2I+1)$. O componente do momento angular destes estados em qualquer direção escolhida terá valores $I, I-1, I-2, \dots, -I$. Na ausência de um campo externo os vários estados têm energias idênticas³.

Os quatro núcleos que são de grande interesse na química e bioquímica, ^1H , ^{13}C , ^{19}F e ^{31}P , têm número quântico de spin igual a $\frac{1}{2}$ e para eles existem dois estados de spin: $I=+1/2$ e $I=-1/2$. Núcleos pesados possuem número de

spin que varia de zero (onde não há conjunto de componente de spin) a pelo menos $1 \frac{1}{2}$ ³.

Devido à carga que um núcleo possui este spin pode produzir um campo magnético, que é análogo ao campo produzido quando um fluxo de eletricidade passa por uma bobina metálica. O momento magnético resultante μ é orientado ao longo do eixo do spin e é proporcional ao momento angular p . Logo $\mu = \gamma p$, onde a constante de proporcionalidade γ é a razão magnetogírica, que possui diferentes valores para cada núcleo. Na Tabela 1 são mostradas as razões magnetogíricas do ^1H , ^{13}C , ^{19}F e ^{31}P , e a unidade desta constante no SI é radiano.tesla⁻¹.segundo⁻¹ (rad.T⁻¹.s⁻¹) ³.

A interrelação entre o spin nuclear e o momento magnético produz um conjunto de estados quânticos magnéticos m dados por: $m = I, I-1, I-2, \dots, -I$. Desta forma, os núcleos que foram considerados têm dois números quânticos magnéticos, $m = +1/2$ e $m = -1/2$.

Tabela 1: Propriedades magnéticas de quatro importantes núcleos que têm número quântico de spin de $\frac{1}{2}$

Núcleo	Razão Magnetogírica (rad.T ⁻¹ .s ⁻¹)	Abundância Isotópica (%)	Sensibilidade Relativa ^a	Frequência de Absorção (MHz) ^b
^1H	$2,68 \times 10^8$	99,98	1,00	200
^{13}C	$6,73 \times 10^7$	1,11	0,016	50,2
^{19}F	$2,52 \times 10^8$	100,00	0,83	188
^{31}P	$1,08 \times 10^8$	100,00	0,066	81,0

a- Em campo constante para mesmo número de núcleo. b- Em força de campo de 4,67 T.

1.6.1 Aplicação do ^{13}C -RMN em amostras sólidas

A espectroscopia de RMN não era muito utilizada para análise de sólidos devido ao alargamento das linhas que impediam a análise dos picos finos de RMN característicos. Este alargamento é atribuído a dois motivos principais ³:

a- Interação dipolar estática entre ^{13}C e ^1H e o tensor anisotropia no tensor de blindagem do ^{13}C . Em líquidos isotrópicos este efeito é próximo de zero devido a movimentos rápidos e randômicos das moléculas. Em sólidos, a interação dipolar heteronuclear entre núcleos magnéticos como o ^{13}C e o ^1H , resulta em um desdobramento dipolar das linhas característico, que depende do ângulo entre a ligação C-H e do campo externo. Em sólidos amorfos existe um grande número de orientações desta ligação e portanto, um grande número de espalhamentos podem ocorrer. As bandas largas de absorção neste exemplo são formadas de numerosas linhas provenientes destas interações dipolares individuais. É possível remover este espalhamento dipolar de um espectro de ^{13}C por irradiação da amostra na frequência do próton enquanto o espectro está sendo adquirido. Este procedimento é chamado de desacoplamento dipolar e é similar ao desacoplamento de spin, descrito recentemente para líquidos ³.

b- O segundo motivo para alargamento das linhas em sólidos é o deslocamento químico anisotrópico. Este é resultado de mudanças no deslocamento químico com a orientação das moléculas ou parte das moléculas em relação ao campo magnético externo. Experimentalmente o desdobramento

de linhas devido à anisotropia do deslocamento químico é eliminado utilizando o ângulo mágico de rotação (MAS – “magic angle spinning”) que implica em rápida rotação de amostras sólidas (> 2 KHz) em porta amostras especial que é mantido em um ângulo de 57,4 graus em relação ao campo aplicado. Desta forma o sólido atua como um líquido girando no campo ³.

Uma outra limitação na análise de ^{13}C -RMN de sólidos é o longo tempo de relaxação spin rede para o núcleo de ^{13}C excitado. A velocidade na qual as amostras podem receber os pulsos é dependente do tempo de relaxação. Infelizmente para o ^{13}C o tempo de relaxação é geralmente de vários minutos, por isso, a média de sinais suficientes para se obter um bom espectro é frequentemente obtida em várias horas ou mesmo dias ³.

O problema causado pelo baixo tempo de relaxação spin-rede é resolvido por polarização cruzada (CP-“cross polarization”), uma técnica de pulso complicada que torna as frequências de Larmor dos núcleos de prótons iguais as dos núcleos de ^{13}C . Sobre estas condições o campo magnético de precessão do núcleo de ^1H interage com o campo magnético do núcleo de ^{13}C promovendo a relaxação deste ³.

A intensidade dos sinais de RMN de núcleos de baixo valor da razão giromagnética (γ) pode ser melhorada por alteração da distribuição da população. Nestes experimentos a polarização é transferida usando um acoplamento spin-spin para transferir a população característica de núcleos de alto γ para núcleos de baixo γ . Este experimento é conhecido como polarização cruzada. A sequência de pulso da polarização cruzada é: Para ^{13}C -RMN, um

pulso chamado CP (por contato de pulso) é diferente dos demais pulsos e é mais longo, dura milissegundo ao invés de microsegundos ⁹.

Aplicando uma radiofrequência do campo adequada para forçar a magnetização do ^{13}C para preceder o quadro rotacional, haverá no núcleo de carbono um componente da oscilação da magnetização do ^1H nesta frequência e nos prótons, um componente da magnetização do ^{13}C nesta frequência. Se as duas frequências são as mesmas, então um mútuo giro de spins ou mútua relaxação pode ocorrer ⁹.

Nestas respectivas formas rotacionais, os prótons e os carbonos estão em um campo efetivo que produz a mesma sequência de precessão na forma da rotação. A força deste campo efetivo é menor que a força de campo aplicado (B_0). A magnetização do ^1H é maior que a magnetização do ^{13}C então a relaxação cruzada dos prótons para o carbono causará um aumento na magnetização do ^{13}C . O experimento é, no entanto, referido como polarização cruzada ⁹.

A magnitude do sinal do ^{13}C é determinada pela razão magnetogírica do ^1H ao invés da do ^{13}C , produzindo um ganho na amplitude do sinal quando comparado a uma simples sequência de aquisição. Este valor de quase 4 vezes não é usualmente atingido na prática mas é possível obter um bom aumento na sensibilidade. Além disso desde que o sinal do carbono é gerado da magnetização do próton, a relação na qual o experimento pode ser repetido e

⁹ SANDERS, J. M. K., CONSTABLE, E. C., HUNTER, B. K. e PEARCE, C. M., "Modern NMR Spectroscopy", 2nd edition, Ed. Oxford New York Press, (1995).

determinada pela razão de relaxação spin-rede do ^1H ao invés da baixa razão de relaxação do ^{13}C ⁹.

A combinação de polarização cruzada e desacoplamento dipolar pode ser aplicada para uma amostra a qual está girando no ângulo mágico, para produzir o que é comumente chamado de experimento CP/MAS. O experimento CP/MAS tem sido amplamente aplicado no estudo de polímeros, porque este permite gerar um espectro de alta resolução de ^{13}C para materiais insolúveis ⁹.

Além dos núcleos relacionados acima: ^{13}C e ^1H , mais de 200 isótopos possuem momento magnético e estes podem ser estudados por RMN. Entre eles os núcleos mais amplamente estudados são ^{31}P , ^{15}N , ^{19}F , ^2D , ^{11}B , ^{23}Na , ^{15}N , ^{29}Si , ^{109}Ag , ^{199}Hg , ^{133}Cd , ^{207}Pb , sendo os três primeiros exemplos os mais importantes no campo da química, bioquímica e biologia ³.

2 ANÁLISE QUÍMICA ELEMENTAR

Esta técnica de análise é baseada na decomposição de compostos orgânicos por aquecimento em alta temperatura, promovendo a conversão de elementos de interesse (principalmente carbono, hidrogênio, oxigênio, enxofre e nitrogênio) em moléculas gasosas. Em alguns equipamentos estes gases são separados por cromatografia gasosa, em outros esta separação é obtida por adsorventes específicos; e na maioria dos equipamentos de análise, a detecção é obtida através da condutividade térmica ³.

Para determinação de carbono, hidrogênio e nitrogênio as amostras são oxidadas a 900 °C em condição estática com oxigênio puro a fim de obter uma mistura gasosa de dióxido de carbono, monóxido de carbono, água, óxido de nitrogênio e nitrogênio elementar. Depois de 2 a 6 minutos em oxigênio, os produtos são arrastados sob fluxo de hélio através de um tubo aquecido a 750 °C, onde o óxido de nitrogênio é reduzido a nitrogênio elementar na presença de cobre e aquecimento; sendo também o oxigênio removido como óxido de cobre. O óxido de cobre adicional serve para converter o monóxido de carbono a dióxido de carbono. Os halogênios são removidos por um filtro de prata ³.

Os produtos da reação a 750 °C passam por uma câmara até atingirem temperatura constante, resultando em uma mistura homogênea que é então analisada através de passagem por uma série de três detectores de condutividade térmica de precisão; cada detector consiste de um par sensores ³.

Entre o primeiro par de sensores está um trap de perclorato de magnésio para adsorção da água, e a diferença de sinal entre eles serve como uma medida de hidrogênio na amostra. O dióxido de carbono é removido em um segundo trap de adsorção, e novamente a diferença de sinal entre os dois sensores é uma medida de carbono na amostra ³.

O gás que permanece consiste de hélio e nitrogênio e é passado pelo terceiro sensor. O produto deste sensor é comparado a um sensor de referência pelo qual é passado hélio puro. A diferença na voltagem entre este par de sensores é relacionada com a quantidade de nitrogênio na amostra ³.

3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Em muitos campos da química, ciências dos materiais, geologia e biologia, o conhecimento de detalhes sobre a natureza física e composição química da superfície de sólidos em escala submicrométrica está se tornando de grande importância. Atualmente, tais conhecimentos são principalmente obtidos por duas técnicas, a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a microsonda eletrônica ³.

Na obtenção de imagem em microscópio eletrônico, a superfície da amostra sólida é percorrida (varrida) por um rastreador com um feixe de elétrons finamente focalizado. O processo de rastreamento é repetido até que a área da superfície desejada tenha sido analisada. Muitos tipos de sinais são produzidos

numa superfície quando esta é analisada com um feixe de elétrons energético. Estes sinais incluem reespalhamento, elétrons secundários, fluorescência de raio X e outros fótons de várias energias. Todos estes sinais têm sido utilizados para estudo de superfícies, mas os mais comuns são reespalhamento e elétrons secundários, os quais servem como base para a microscopia eletrônica de varredura ³.

A MEV fornece informação morfológica e topográfica da superfície de sólidos que é usualmente necessária para entender suas propriedades. Uma análise em microscópio eletrônico é frequentemente o primeiro passo no estudo das propriedades da superfície de sólidos ³.

4 ANÁLISE TÉRMICA

O termo análise térmica (AT) é frequentemente usado para descrever técnicas analíticas experimentais que investigam o comportamento de uma amostra em função da temperatura ¹⁰. As técnicas de análise térmica baseiam-se na medida de mudanças nas propriedades físicas e/ou químicas de uma substância em função da temperatura, com métodos que envolvem mudança de massa e energia. Existem também as técnicas de dilatometria (em que mudanças nas dimensões de uma substância são medidas em função da temperatura) ou de análise de despreendimento de gases (em que são feitas

avaliações qualitativas e quantitativas dos produtos voláteis formados durante a análise térmica)⁸.

As técnicas de análise térmica mais utilizadas são:

a- Termogravimetria (TG): a mudança de massa de uma substância é registrada em função da temperatura ou do tempo.

b- Análise Térmica Diferencial (DTA): é registrada a diferença de temperatura entre a substância e um material de referência inerte, em função da temperatura ou do tempo.

c- Calorimetria Diferencial de Varredura (CDV): é relativa a energia necessária para estabelecer uma igualdade entre as energias de uma substância e um material de referência é registrada em função da temperatura ou do tempo⁸.

Algumas vantagens da AT sobre outras técnicas analíticas são: as amostras podem ser estudadas sobre ampla variação de temperatura usando vários programas de temperatura; quase todas as formas físicas da amostra (sólido, líquido ou gel) podem ser acomodadas em uma variedade de cadinhos e ligas; é requerida pequena quantidade de amostra (0,1 µg- 10 mg), a atmosfera na vizinhança da amostra pode ser padronizada; o tempo necessário para completo experimento varia de minutos à horas; e além disso os instrumentos para AT são de preço razoável¹⁰.

Os dados de AT são indiretos e precisam ser complementados com resultados de medidas espectroscópicas (RMN, FTIR, DRX, etc.), para que o

¹⁰ HATAKEYAMA, T. e QUINN, F. X., "Thermal Analysis, Fundamentals and Applications to Polymer Science", Ed. John Wiley & Sons, (1994).

processo molecular responsável pelo comportamento observado possa ser elucidado ¹⁰.

A amostra deve ser pulverizada quando possível e finamente distribuída uniformemente no cadinho. Embora amostras sólidas possam ser nominalmente de mesmo composição química, pode existir considerável diferença em seus comportamentos ao aquecimento. Estas são provenientes de diferenças estruturais no sólido, tais como a presença de defeitos, a porosidade e as propriedades da superfície, que dependem da forma com a qual a amostra é preparada e tratada antes da análise. Por exemplo, comportamentos muito distintos serão observados em monocristais comparados a pó finamente divididos de alguns composto, pois, a presença de defeitos e as propriedades térmicas do pó diferem bastante do monocristal ¹¹.

A atmosfera do forno pode ter um efeito significativo na temperatura de um estágio de decomposição. Normalmente a função da atmosfera é de remover os produtos gasosos que se desprendem durante a AT, a fim de garantir que a natureza do gás ambiente permaneça tão constante quanto possível durante o experimento ⁸.

As atmosferas mais comumente empregadas são: ar estático (ar do ambiente flui através do forno), ar dinâmico, no qual passa-se ar comprimido com certa velocidade de escoamento, ou gás nitrogênio (livre de oxigênio), que fornece uma atmosfera redutora ⁸.

5 CROMATOGRAFIA

5.1 Separação cromatográfica

A cromatografia abrange um importante e diversificado grupo de métodos que permitem separar compostos de misturas complexas, que seriam dificilmente separados por outros meios. Em toda separação cromatográfica a amostra é dissolvida em uma fase móvel, que pode ser um gás, um líquido ou um fluído supercrítico ³.

Esta fase móvel é então passada através de uma fase imiscível chamada fase estacionária, que está fixada em uma coluna ou em uma superfície sólida. As duas fases são escolhidas para que os componentes da amostra se distribuam entre elas em diferentes graus ³.

Aqueles componentes que são fortemente retidos pela fase estacionária movem-se lentamente com o fluxo da fase móvel. Enquanto que, componentes que são fracamente presos pela fase estacionária, movem-se rapidamente. Como consequência destas diferenças de mobilidade, os componentes da amostra são separados em bandas discretas que podem ser analisadas qualitativa ou quantitativamente ³.

¹¹ BRONW M. E., "Introduction to Thermal Analysis, Techniques and Applications", Ed. Chapman and Hall, (1988).

5.2 Cromatografia gasosa

Na cromatografia gasosa, a amostra é vaporizada e injetada em uma coluna cromatográfica. A eluição é obtida através de fluxo de fase gasosa inerte. Em contraste com a maioria dos outros tipos de cromatografia, a fase móvel não interage com as moléculas dos compostos analisados e sua única função é transportá-las através da coluna. Dois tipos de cromatografia são encontrados: cromatografia gás-sólido (CGS) e cromatografia gás-líquido (CGL)³.

A cromatografia gás sólido está baseada na fase estacionária sólida na qual os componentes da amostra são retidos como consequência de uma adsorção física. Este tipo de cromatografia tem aplicação limitada devido à retenção semi-permanente de moléculas ativas ou polares na coluna, que muitas vezes dificultam a análise do cromatograma³.

5.3 Análise Quantitativa pelo Método de Padronização Interna

A adição de um padrão interno pode auxiliar na determinação de um ou mais constituintes da amostra, compensando vários erros analíticos. Nesta técnica uma substância escolhida como padrão é adicionada à amostra e deve produzir um pico único e distinto dos componentes da amostra. Este padrão será usado como referência interna para compensar os efeitos que possam alterar a área do pico, entre eles flutuações do volume da amostra injetada.

Uma curva de calibração é obtida pelo preparo de soluções com relação de concentração variadas entre o componente puro que se deseja analisar e uma substância padrão escolhida, na faixa de concentração que se deseja trabalhar com as amostras. Os cromatogramas registrados destas misturas apresentam uma relação de massa e de área entre o componente e o padrão, ao ser apresentada em gráfico, obedece a equação da reta. Logo tendo os valores dos coeficientes angular (B) e linear (A), é possível quantificar este componente em uma amostra ao qual seja adicionada quantidade conhecida do padrão escolhido ¹².

¹² NAKAGAKI, S., "Perclorato de (5,10,15,20- tetrakis (4-metil-piridil)porfirina de ferro III como composto modelo de citocromo P-450- ferroporfirinas de alta valência", Dissertação de Mestrado, USP- São Paulo, (1988).

Os requisitos para a escolha de um padrão interno adequado são:

- Apresentar um pico cromatográfico resolvido e sem interferências.
- Deve eluir separado mas próximo aos componentes de interesse.
- Deve ser estável quanto a processos químicos, formação de derivados, etc., bem como o(s) componente(s) a ser(em) analisado(s).
- Não deve estar presente na amostra original.
- Deve ser estável perante os componentes da amostra.
- Não deve ser absorvido pela fase estacionária, suporte, paredes da coluna ou sistema de detecção.
- É desejado que tenha uma estrutura similar à(s) do(s) componente(s).

Apesar de não ser possível cumprir experimentalmente todos os requisitos, a situação é ajustada de maneira a satisfazer a maioria deles.

As principais vantagens que a padronização interna apresenta sobre outros métodos são: as quantidades de amostra injetadas não necessariamente precisam ser idênticas; a resposta no detector não precisa ser constante, pois pequenas mudanças não afetarão as relações de áreas; e não é necessário determinar todos os produtos da amostra ¹².

A precisão do método é controlada pela determinação das áreas, e a linearidade das relações área/massa deve ser confirmada para cada componente a ser analisado, pois a não linearidade implica em problemas de adsorção, detecção, ou ainda, problemas na coluna cromatográfica ¹².

6 DOSAGEM DE CICLOEXANONA E CICLOEXANOL POR CG ATRAVÉS DO MÉTODO DE PADRÃO INTERNO

Foram construídas curvas de calibração utilizando soluções de concentrações variadas de cicloexanol, cicloexanona e o padrão octanol em cicloexano. Através de análises por CG pode-se obter a relação de áreas e massas dos compostos presentes nestas soluções.

Nas Tabelas 2 e 3 são apresentadas as relações encontradas para o cicloexanol e a cicloexanona, que serviram para a construção das curvas de calibração, que fornecem a equação de reta usada na quantificação destes produtos da reação de oxidação de cicloexano.

Tabela 2: Relações de área e massa utilizadas na construção da curva de calibração para o cicloexanol.

Reação	(x) m_{c-ol}/m_{oct}	(y) A_{c-ol}/A_{oct}	$[c-ol]$ mol.L ⁻¹
1	0,131	0,227	$1,905 \times 10^{-4}$
2	0,254	0,295	$3,797 \times 10^{-4}$
3	0,373	0,581	$4,850 \times 10^{-4}$
4	1,580	2,622	$2,292 \times 10^{-3}$
5	1,712	2,825	$2,465 \times 10^{-3}$
6	2,237	3,402	$3,221 \times 10^{-3}$
7	2,632	4,320	$3,790 \times 10^{-3}$

Onde m_{c-ol} = massa de cicloexanol, presente na solução e m_{oct} = massa de octanol, que foi mantida constante.

Tabela 3: Relações de área e massa utilizadas na construção da curva de calibração para o cicloexanona.

Reação	(x) $m_{\text{c-ona}}/m_{\text{oct}}$	(y) $A_{\text{c-ona}}/A_{\text{oct}}$	$[\text{c-ona}] \text{ mol.L}^{-1}$
1	0,129	0,141	$1,916 \times 10^{-4}$
2	0,207	0,269	$3,060 \times 10^{-4}$
3	0,259	0,290	$3,816 \times 10^{-4}$
4	0,368	0,417	$4,876 \times 10^{-4}$
5	0,778	0,963	$1,143 \times 10^{-3}$
6	1,558	2,006	$2,304 \times 10^{-3}$
7	1,687	2,205	$2,478 \times 10^{-3}$
8	2,205	2,392	$3,238 \times 10^{-3}$
9	2,594	3,527	$3,810 \times 10^{-3}$

Onde $m_{\text{c-ona}}$ = massa de cicloexanona, presente na solução e m_{oct} = massa de octanol, que foi mantida constante.

Através das curvas de calibração foram obtidas as seguintes equações de reta para os produtos a serem analisados:

Equação da reta para quantificação do cicloexanol: $y = -0,04865 + 1,6724x$

Equação da reta usada para quantificar a cicloexanona: $y = -0,06094 + 1,36004x$

Desta maneira, foi realizada a dosagem dos produtos da reação de oxidação do cicloexano.